

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.




ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 1.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.

Ausgegeben den 30. Januar 1897.

INHALT.

Seite

R. **Braun**, Beiträge zur Kenntnis des Liebstocköls 1

M. **Biermann**, Beiträge zur Kenntnis der Entwicklungsgeschichte der Früchte von Citrus vulgaris und anderer Citrusarten . . 19

H. **Thoms**, Über die Bestandteile der Wurzel von Ononis spinosa L. 28

H. **Thoms**, Über Phytosterine 39

J. **Gadamer**, Über die Bestandteile des schwarzen und des weissen Senfsamens 44

Eingegangene Beiträge.

O. **Hesse**, Zur Prüfung des Chinins.

C. G. **Santesson**, Notiz über „Douradinha" oder Folia Palicourae rigidae H. B. K.

(Geschlossen den 24. I. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Kenntnis des Liebstocköls.[1]

Von Dr. R. Braun.

(Eingegangen den 30. XI. 1896.)

Levisticum officinale, (Levistic. offic. Koch, Angelica Levisticum Baillon, Ligusticum Levisticum Linné), Liebstöckel, eine viel in Bauerngärten, besonders in Gebirgsgegenden gezogene Umbellifere, findet sich ausser im Norden, in den meisten europäischen Ländern, in der Schweiz, Frankreich, in osteuropäischen Bergländern, auch in den Niederungen Mitteleuropas. Die Wurzel, eine offizinelle Droge, bildet den Teil des Liebstöckels, zu deren Gewinnung hauptsächlich die Pflanze angebaut wird. Bei ihrem Bezug kommen Thüringen, Sachsen und Frankreich in Betracht.

Hinsichtlich der Bestandteile giebt Flueckiger (Pharmakognosie, Berlin 1891, pag. 460) folgendes an: ätherisches Öl und Harz, in geringer Menge vorkommend, bedingen den starken Geruch und Geschmack der Levisticumwurzel. Sie enthält ausserdem noch Gummi, Zucker, Äpfelsäure, (diese zur Blüte sehr reichlich nach Desaignes), wie es scheint auch Angelicasäure. Die Blätter riechen kräftiger, als die Wurzel, welche ungeachtet ihres starken Geruchs kaum 6 pro Mille ätherisches Öl giebt, welches linksdrehend ist. Das Harz liefert bei der trockenen Destillation Umbelliferon.

Die Bedeutung des *Ol. Levistici* in pharmakologischer Hinsicht, veranlasste Herrn Geheimrat Professor Dr. Poleck, die Untersuchung des Öls anzuregen und wurde mir das erforderliche Material in wohlwollendster Weise zur Verfügung gestellt.

Frühere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Öls sind nicht vorhanden, nur einige Andeutungen in pharmakognostischer Beziehung über die Ausbeute bei seiner Darstellung aus der Wurzel:

Doerffurt, deutsches Apothekerbuch, 1801, Leipzig.
1 Pfd. Wurzel = 1 Quentchen (1,66 g).

Trommsdorf, Wörterbuch der Pharmazie, Erfurt, 1806.
4 Pfd. Wurzel = $1/2$ Loth (8,33 g) Öl.

[1]) Inaug. Dissertat. Breslau 1896.

Goebel und Kunze, Warenkunde 1830—34. 1 Pfd. Wurzel = 1 Drachme (3,7 g) Öl. Wigger's Pharmakognosie 1883 = 0,2 % Öl nach Riegel.

Flueckiger, Pharmakognosie 1883 = 0,6 % Öl. Bornemann (Mierzinski), ätherische Öle, Weimar, 1891, pag. 318 giebt an: „Die Wurzeln des Liebstöckels *(Levisticum officinale Koch; Ligusticum Levisticum)* sind als Arzneimittel gebräuchlich. Dieselben riechen und schmecken stark und eigentümlich aromatisch. Werden sie getrocknet, zerkleinert und mit Dampf destilliert, so erhält man das Liebstocköl (Essence de Livèche), welches gelbbräunlich ist, dickflüssig und vom Geruch und Geschmack der Wurzel. Das Öl ist in Alkohol leicht löslich und wird durch konzentrierte Schwefelsäure dunkelbraunrot, durch Salpetersäure rot gefärbt. Die Ausbeute von Öl ist gering, daher es durch Pommeranzenöl, Copaiva- und Terpentinöl häufig verfälscht wird.

Die Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Co., (Gebr. Fritzsche), aus der das für die vorliegende Arbeit erforderliche Material bezogen wurde, giebt in ihren Berichten folgende Ausbeute an: Aus getrockneten Wurzeln = 0,6 — 1 % Öl, aus frischen Wurzeln = 0,38 %. Die Früchte des *Levisticum officinale* geben gleichfalls ätherisches Öl bis zu 1,1 %.

Ladenburg's Handwörterbuch macht über das spezif. Gewicht folgende Angaben: spez. Gew. des Öls der Wurzel 1,040, spez. Gew. des Öls der Früchte 0,935 bei 15°.

Eigene Untersuchungen.

Das Liebstocköl besitzt den, der Liebstockwurzel eigentümlichen Geruch und Geschmack. Das Arbeitsmaterial wurde in kleineren Partieen von der Fabrik ätherischer Öle Schimmel & Co., (Gebr. Fritzsche) bezogen und unterschieden sich die einzelnen Sendungen durch geringe Schwankungen des spezif. Gewichts, mehr oder weniger dunklere Farbe und zähere Konsistenz. Die Farbe schwankte zwischen gelb und braun. Das spezif. Gewicht bei 15° betrug 1,0407 im Mittel. Das Öl besass schwachsaure Reaktion, im Wild'schen Polaristrobometer, Lichtquelle eine Natriumflamme, zeigte es sich optisch inaktiv. Flueckiger giebt in seiner Pharmakognosie, 1891, an, dass das ihm vorgelegene Material linksdrehend gewesen wäre. Das Brechungsvermögen, mit Hilfe des Abbéschen Refraktometers bestimmt, ergab 1,5336 — 1,5337.

Das Liebstocköl besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; Stickstoff und Schwefel konnten nach den bekannten Methoden nicht nachgewiesen werden.

Es löst sich leicht in 96 % Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Eisessig und fetten Ölen; in Schwefelkohlenstoff zu gleichen Teilen, bei grösserer Verdünnung sich trübend.

Jod wirkt, auch beim Erwärmen nicht ein, dagegen Brom sehr heftig unter Abscheidung einer braunen, harzartigen Masse, während

sich die darüberstehende Flüssigkeit blau färbt. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung bleibt unverändert.

Metallisches Kalium wirkt unter lebhafter Gasentwickelung ein. Zusatz von Wasser bewirkte eine orangegelbe Emulsion, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung einer zähen, colophonartigen Masse klärte. Terpentinöl, eine Verfälschung, auf welche Bornemann (siehe oben) besonders hinweist, konnte nicht nachgewiesen werden, weder durch die Hagersche Guajacharzprobe, noch auch durch die Jodprobe. Ausserdem bietet die Bezugsquelle genügende Garantie für absolute Reinheit des Materials.

Konzentrierte Schwefelsäure färbte das Öl dunkelrot, auch nach Zusatz von Alkohol; Wasserzusatz bewirkte Braunfärbung. Konzentrierte Salpetersäure färbte das Öl braun, besonders beim Erwärmen. Verdünnte Salpetersäure wirkte schon in der Kälte lebhaft ein, unter Abscheidung eines braunen, weichen Harzes, welches sich in heissem Alkohol löste, beim Erkalten aber teilweise wieder abschied.

Kaliumbisulfit wirkte nicht ein, die nach längerem Stehen sich bildenden Krystalle erwiesen sich als reines Kaliumbisulfit. Die Fuchsinprobe auf Aldehyde gab nur schwache Reaktionen, dagegen wurde ammoniakalische Silberlösung beim Stehen reduziert, sodass Spuren eines Aldehydkörpers vorhanden sein können.

Mit Platinchlorid erwärmt, zeigte das Öl deutlichen Angelicasäuregeruch, wie ihn auch das Öl der Meisterwurzel giebt. Beim Öl der Meisterwurzel *(Imperatoria Ostruthium)* vermutete R. Wagner (Journ. f. prakt. Chemie. 62, 1854), aus diesen Eigenschaften das Vorhandensein von Angelicasäurealdehyd C_4H_7CHO, jedoch ist diese Vermutung bisher nicht bestätigt worden, ebenso wie es mir im Verlaufe der Untersuchung nicht gelang, im Liebstocköl diesen Aldehyd nachzuweisen.

Der Siedepunkt des Liebstocköls liegt bei cr. 170°, die Temperatur steigt jedoch sehr schnell und bei 200° cr. tritt bereits Zersetzung ein. Die Destillation des Öls wurde daher wegen seiner leichten Zersetzbarkeit unter Minderdruck ausgeführt und verursachte grosse Schwierigkeiten, da das Öl selbst im geräumigen Kolben leicht überstieg und bei höherer Temperatur trotz aller angewandten Vorsichtsmafsregeln derartig stiess, dass der Siedekolben zu springen drohte. Es wurden nach wiederholten Fraktionieren folgende Fraktionen — Temperatur auf gewöhnlichen Druck umgerechnet — erhalten:

Fraktion I. bis 130° klare gelbe, Flüssigkeit,
„ II. 130°—176°, hauptsächlich bei 170°—176° übergehend klare gelbe Flüssigkeit,

Fraktion III. 200°—250° dunkler gefärbt,
" IV. 250°—300° grün gefärbt,
" V. 300°—360° dunkelgrün gefärbt.

Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein, wobei bei teilweise sinkender Temperatur ein brenzlich riechendes dickes Liquidum überging und schliesslich amorphe Kohle im Kolben zurückblieb.

Von den Fraktionen waren I., III., IV. und V. verhältnismässig sehr gering, am reichlichsten ging Fraktion II. über, welche einer genaueren Prüfung unterzogen wurde.

Das Liebstocköl, welches 0,5 % Wasser cr. enthielt, wurde vor dem Fraktionieren getrocknet und gaben 100 g Öl 35—40 % flüssige Bestandteile und 60—65 % Harzrückstand, wenn das Fraktionieren bei 360° unterbrochen wurde.

Sämtliche Fraktionen wurden in eine Kältemischung gebracht, wobei nur Fraktion V. fast vollständig erstarrte, während III. und IV. erst bei längerem Stehen geringe krystallinische Abscheidungen zeigten.

Infolgedessen wurde Fraktion V. in Alkohol aufgenommen, durch Verdünnen mit Wasser das anhaftende Öl abgeschieden, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Diese krystallinische Abscheidung der Fraktion V. konnte leider bei den weiteren Versuchen nicht mehr erhalten werden, trotzdem das Öl wiederholt in kleineren Partieen fraktioniert wurde. Infolgedessen reichte das vorliegende Präparat zur Analyse nicht aus, jedoch liess das Verhalten auf Benzoesäure schliessen. Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser besass schwach saure Reaktion; mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert gab sie mit Eisenchlorid einen voluminösen, isabellfarbenen Niederschlag, ebenso mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag. Die Krystalle sublimierten leicht zwischen zwei Uhrgläsern, der Schmelzpunkt schwankte zwischen 120°—125°, ein Zeichen, dass dieselben nicht absolut rein waren. Diese Eigenschaften liessen auf Benzoesäure im allgemeinen schliessen, zumal dieselbe im Laufe der weiteren Untersuchung noch auf andere Weise gewonnen wurde.

Wurde die, stets unter Minderdruck ausgeführte Destillation bei 360° abgebrochen, so blieb als Kolbenrückstand ein Harz von angenehmem Geruch, spröde, von durchsichtig splittrigem Bruch zurück. Dasselbe besteht aus einem in Alkohol löslichen Weichharz (α Harz) und einem in Benzol löslichen spröden, pulverisiert hellgelben β Harz. welche beide getrennt wurden.

Untersuchung der Fraktion II.

(170°—176° cr.)

Die Analysen wurden im Sauerstoffstrome ausgeführt und gaben folgende Resultate:

I. 0,142 ergaben 0,4435 CO_2 und 0,1464 Wasser
II. 0,190 = 0,590 CO_2 und 0,199 H_2O
III. 0,2015 = 0,6275 CO_2 und 0,2095 H_2O

C	I. 85,17	II. 84,63	III. 84,91
H	11,43	11,63	11,54.

Dieses Resultat würde einer Formel: $C_{40}H_{66}O$ entsprechen.

Hirzel (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1849) hat in seiner Arbeit über das Meisterwurzelöl bei der fraktionierten Destillation eine bei 170°—180° übergehende Fraktion erhalten, welche folgende Werte gab: C = 85,05; H = 11,5. Die gleiche Fraktion des Liebstocköls ergab (Analyse III): C = 84,91; H = 11,54.

Es findet sich daher eine merkwürdige Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Öle. Die aus obigen Werten sich ergebende Formel lässt sich zerlegen:

$$C_{40}H_{66}O = 8\ C_5H_8 + H_2O = 5\ C_{10}H_{16} + H_2O =$$
$$C_{10}H_{18}O + 3\ C_{10}H_{16}$$

Es ist daher anzunehmen, dass das Liebstocköl zum grössten Teil aus $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$ besteht. —

Da mir jedoch die Destillationsausbeute an flüssigen Bestandteilen von 35—40% zu gering erschien und aus obigem Analysenresultat sich nur wenig Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Öles ziehen liessen, versuchte ich in anderer Weise eine Trennung, resp. Isolierung der Bestandteile zu erreichen.

Wallach und Brass (Untersuchung des Ol. Cinae, Lieb. Annal. 225. 1884) fanden, dass das Wurmsamenöl in der Hauptmenge aus einem Körper $C_{10}H_{18}O$, dem Cineol bestand und stellten denselben durch Einleiten von HCl und Abscheiden des Cineols aus dem Chlorhydrat dar.

In 100 Gramm Liebstocköl leitete ich unter fortwährender Abkühlung einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs rot, dann braunrot, erstarrt jedoch nicht. Mit Wasserdämpfen destilliert gingen ca. 50% des in Arbeit genommenen Öls über. Dasselbe wurde im Scheidetrichter getrennt, die noch vorhandene Salzsäure durch wenig verdünnte Kalilauge

entfernt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Hierauf wurde die oben schwimmende Schicht abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Es wurde so eine wasserhelle, schwachgelbliche Flüssigkeit von eigentümlichen, an Möhren erinnernden Geruch gewonnen, die folgende Resultate gab:

Das spezif. Gewicht bei 15° betrug 0,9176. Das Brechnungsvermögen, im Abbé'schen Refraktometer bestimmt, ergab 1,4825. Im Wild'schen Polaristrobometer erwies sich die Flüssigkeit optisch inaktiv. Der Siedepunkt lag bei 178°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1851 = 0,5284 CO_2 und 0,194 H_2O
II. 0,1825 = 0,5214 CO_2 und 0,1904 H_2O
III. 0,142 = 0,4033 CO_2 und 0,1468 H_2O

Gefunden:

	I.	II.	III.
C.	77,85	77,91	77,48
H.	11,66	11,58	11,48.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ C = 77,92
H = 11,69

Diese Angaben stimmen im Allgemeinen ziemlich genau auf obige Formel $C_{10}H_{18}O$; um eine eventuelle Identität mit dem Cineol nachzuweisen, versuchte ich zunächst die Chlorwasserstoff- und Bromverbindung darzustellen.

10 Gramm der reinen Flüssigkeit verdünnte ich nach dem von Wallach (Anal. 225. 297) angegebenen Verfahren mit der gleichen Menge Petroläther und leitete unter guter Abkühlung trockenes Chlorwasserstoffgas ein bis zur vollständigen Sättigung. Das Gemisch färbte sich erst rot, dann ganz dunkel, ohne dass eine Abscheidung von Krystallen bemerkbar war. Infolgedessen wurde der Petroläther vorsichtig abgedunstet und die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen. Auch nach monatelangem Stehen zeigte die Flüssigkeit, welche dickflüssig und teilweise etwas zähe war, keine Neigung zu krystallisieren und ich musste, da dieselbe fortwährend rauchte, von einer Analyse abstehen.

Wurde die mit Chlorwasserstoff gesättigte Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destilliert, so erhielt ich mit geringen Verlusten die ursprüngliche Substanz wieder. Es lässt dieser Umstand darauf schliessen, dass sich der Chlorwasserstoff mehr oder weniger angelagert haben kann, auf Zusatz von Wasser sich aber wieder die ursprüngliche Substanz abscheidet.

Ebensowenig gelang es mir, ein krystallinisches Bromprodukt zu erhalten. Das bei diesem Versuch gewonnene Präparat eignete sich

seiner zähen Konsistenz wegen nicht zur quantitativen Analyse, wohl liess sich aber qualitativ nach bekannten Methoden das aufgenommene Brom nachweisen.

Nach der von Jacobsen, Annal. 157. 234 angegebenen Methode wurde die Flüsigkeit mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium zunächst auf 50° erwärmt, die Lösung in trockener Luft (Vorlagen von Schwefelsäure und Chlorcalcium) filtriert und längere Zeit in eine Kältemischung gebracht. Trotzdem ich den Versuch unter Anwendung von Vorsichtsmafsregeln einige Male wiederholte, gelang es mir nicht, eine krystallinische Verbindung, wie sie unter anderen das Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie, Band 49. 1894) zeigt, abzuscheiden.

R. Mueller (Dissertation Breslau 1881) wandte, um ein im Öle der Früchte von *Angelica Archangelica* vorhandenes Terpen zu isolieren, nachstehende Methode mit Erfolg an.

100 g Öl wurden mit 300 g alkoholischer Kalilauge (30 %) 5 Tage über freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt; in die dunkelbraune Flüssigkeit wurde längere Zeit Kohlensäure eingeleitet, hierauf der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand mit ziemlich viel warmem Wasser aufgenommen. Die Flüssigkeit trennte sich bald in 2 Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden.

Mit dem abdestillierten Alkohol waren bereits grössere Mengen eines flüssigen Öls übergegangen, die durch starkes Verdünnen mit Wasser sich an der Oberfläche abschieden und so leicht getrennt werden konnten.

Ebenso wurde die im Scheidetrichter getrennte Ölschicht, nachdem dieselbe wiederholt mit Wasser gewaschen worden war, mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert und durch Verdünnen des Destillats mit Wasser eine klare, farblose Flüssigkeit gewonnen. Auf diese Weise wurden 35—40 % ca. aus dem in Arbeit genommenen Öl gewonnen. Die erhaltene Flüssigkeit, über Chlorcalcium getrocknet, war klar, farblos, von angenehmen, an *Thymus Serpyllum* erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt lag bei 176°. Das spezifische Gewicht bei 15° war 0,8534. Das Brechungsvermögen ergab im Abbéschen Refraktometer 1,4777. Im Wildschen Polaristrobometer (Lichtquelle Natriumflamme) betrug die Drehung + 5°. Die Analyse ergab im Mittel von 4 Verbrennungen:

Gefunden: C = 88,27
H = 11,59

Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C = 88,23
H = 11,77.

Ferner wurde eine Mischung von 2 Teilen 90% Alkohol, 1 Teile Schwefelsäure (spezif. Gewicht 1,840) und 2 Teilen der vorliegenden Flüssigkeit dargestellt; nach ½stündigem Stehen schied sich die Flüssigkeit klar in ihrem ganzen Volum ab, eine Eigenschaft, die B. Grosser *(Ol. Coriandri,* Chem. Ber. XIV. 2489) den Terpenen zuschreibt.

Ebenso wurde die Flüssigkeit, in Eisessig gelöst, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schön rot, eine Eigenschaft, die dem Limonen und Dipenten zukommt.

Diese Eigenschaften lassen auf ein Terpen schliessen und zwar mit Rücksicht auf den Siedepunkt und die optische Aktivität (+ 5°) auf Limonen. —

Verhalten gegen Brom. Nach dem Verfahren von Wallach (Annal. 227. 280) löste ich 10 ccm der vorliegenden Flüssigkeit in 40 ccm Alkohol und 40 ccm Äther und setzte unter starker Abkühlung tropfenweise Brom zu. Dasselbe wurde anfangs sehr schnell aufgenommen, indem sich die Flüssigkeit wieder entfärbte, und setzte ich den Bromzusatz so lange fort, bis eine gelbe Farbe bestehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Krystallisierschale gegossen und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Auch nach längerem Stehen zeigte sich keine crystallinische Abscheidung, sondern es blieb nur eine ölige dunkelgefärbte, dickflüssige Masse zurück, die auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Ich schob die Schuld des Misslingens dem Alkoholzusatz zu, in der Meinung, es könnte das Brom durch Einwirkung auf den Alkohol die Krystallisation verhindert haben. Ich versuchte daher die Bromierung noch einmal in ätherischer Lösung, sowie in einer Petrolätherlösung, gelangte aber in beiden Fällen zu dem gleichen Resultat. Die qualitative Untersuchung ergab eine Bromaufnahme, von der quantitativen Untersuchung, musste ich, da mir die Bromverbindung als ein nicht homogenes Gemenge erschien, abstehen. In gleicher Weise bildete sich beim Behandeln der Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas nur ein flüssiges, auch nach monatelangem Stehen nicht crystallisierendes Produkt.

Die Eigentümlichkeit des Liebstocköls beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ein Terpen zu bilden, lässt sich auf folgende Formel zurückführen:

$$C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{16} + H_2O,$$

und es ist anzunehmen, dass die flüssigen Bestandteile zum grössten Teil aus einem Körper $C_{10}H_{18}O$ bestehen, der durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge in $C_{10}H_{16}$ übergehet.

Dass beide Körper weder crystallinische Chlorwasserstoff- noch Bromverbindungen bilden, möchte ich auf eine weitgehende Umlagerung beim Trockenen der Wurzel zurückführen, und dürfte eine Untersuchung des Öls aus der frischen Wurzel diesen Punkt vollständig aufklären.

Die im Scheidetrichter bei der Gewinnung des Körpers $C_{10}H_{16}$ getrennte dunkle Schicht wurde eingedampft bis zu einem geringen Volum und bei Seite gestellt, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt worden. Es schied sich ein zähes braunes Harz ab, welches gewaschen und getrocknet wurde, während die vom Harz abfiltrierte Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Das stark sauer reagierende Destillat wurde mit Sodalösung neutralisiert, zur Trockene eingedampft, mit 96% Alkohol ausgezogen und wieder zur Trockene gebracht. Das so gewonnene Natriumsalz erwies sich als isovaleriansaures Natrium und komme ich später bei der Verarbeitung des Harzes noch einmal auf diesen Punkt zurück.

Verarbeitung des Harzes.

In einer Nickelschale wurden im Naphtalinbade 100 Gramm festes Ätzkali in möglichst wenig Wasser gelöst, 20 Gramm Harz zugesetzt und so lange erhitzt, bis die Masse homogen wurde. Anfangs schwamm das Harz oben, nach längerer Zeit entwickelten sich stark aromatische Dämpfe und die Masse fing an zu schäumen. Nach 5—6 Stunden hörte das Schäumen auf, die Schmelze wurde dann nach dem Erkalten in 400 Gramm warmen Wassers aufgenommen, die klare, braune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt und noch warm vom ausgeschiedenen Harz abfiltriert. Die so erhaltene klare gelbliche Flüssigkeit wurde dreimal mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt und im Scheidetrichter getrennt.

I. Ätherische Flüssigkeit.
II. Ausgeschüttelte Flüssigkeit.
III. Das abgeschiedene Harz.

I. Der Äther wurde abdestilliert, der bräunlich gefärbte Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese erhaltene Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das stark saure Destillat zeigte an der Oberfläche grosse Öltropfen, infolgedessen in die Flüssigkeit, um den gelösten Teil zu isolieren, Chlornatrium bis zur vollständigen Sättigung eingetragen wurde. In kurzer Zeit schied sich an der Oberfläche der Chlornatriumlösung in beträchtlicher Menge eine Ölschicht ab, welche nun leicht im Scheidetrichter getrennt werden konnte. Die

Ölschicht wurde abgehoben, über Schwefelsäure getrocknet; sie hatte eine gelbliche Farbe, reagierte stark sauer und besass einen intensiven Baldriansäuregeruch.

Untersuchung der flüssigen Säure I. Sie wurde im Siedekölbchen zunächst aus dem Paraffinbade destilliert und ging bei 175—180° (Thermometer im Dampfe) die Hauptmenge über. Dieselbe wurde gesondert aufgefangen, war klar, wasserhell, stark sauer und besass den schon oben erwähnten Geruch. Bei wiederholtem Fraktionieren der Säure, deren Hauptmenge bei 180° überging und ein spez. Gewicht von 0,9537 bei 15° hatte, verschob sich der Siedepunkt ganz bedeutend, indem derselbe schliesslich bis auf 174° cr. herabging. Die so gewonnene Säure hatte ein spez. Gewicht von 0,9311 bei 16°.

Die Säure ist optisch inaktiv, im Polaristrometer (Lichtquelle Natriumlicht), zeigte sich bei einer Verdünnung 1 : 20 in einer Rohrlänge von 100 mm keine Ablenkung.

Leider stand mir nicht eine genügende Menge des ganz reinen Materials zur Verfügung, um einen zweiten Versuch anzustellen, sodass ich mich mit diesem einen Versuch begnügen musste.

Die wasserhelle Säure löste sich in Wasser; es wurden folgende Salze dargestellt: das Silbersalz, das Natriumsalz, das Baryumsalz, das Zinksalz, das Calciumsalz.

Die Versuche mit der reinen Säure weisen auf Isovaleriansäure hin. Müller hat in seiner Arbeit über das Öl der Früchte von *Angelica Archangelica* (Dissert. Breslau 1880) eine ähnliche Säure dargestellt, die sich als Methylaethylessigsäure erwies und aus der Angelicasäure entstanden angenommen wurde. Im vorliegenden Falle ist jedoch Methylaethylessigsäure gänzlich ausgeschlossen, da die vorliegende Säure ein krystallisierendes Baryumsalz liefert, während das Baryumsalz der Methylaethylessigsäure bisher noch nicht krystallinisch hergestellt werden konnte, sondern eine firnissartige Masse giebt, die selbst bei längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigt.

Die Säure ist in Alkohol, Äther Chloroform löslich, ebenso in Wasser, jedoch nur innerhalb bestimmter Grenzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1486 = 0,3192 CO_2 und 0,1354 H_2O
II. 0,3111 = 0,6687 CO_2 und 0,2694 H_2O
III. 0,336 = 0,7222 CO_2 und 0,3019 H_2O
IV. 0,1995 = 0,4291 CO_2 und 0,1803 H_2O
Berechnet für $C_5H_{10}O_2$ C = 58,82, H = 9,8

Gefunden:

C.	I. 58,58	II. 58,62	III. 58,61	IV. 58,66
H.	10,12	9,62	9,98	10,04.

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde durch Fällen der mit Ammoniak vorsichtig neutralisierten Säure mit salpetersaurer Silberlösung dargestellt. Der voluminöse krystallinische Niederschlag getrocknet, war ziemlich lichtbeständig.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

I. 0,5342 = 0,2762 met. Silber = 51,7 %
II. 0,3470 = 0,1798 „ „ = 51,81 %
III. 0,2896 = 0,1497 „ „ = 51,69 %
Berechnet für $(C_5H_9O_2)Ag$ = 51,67 %.

Das Silbersalz hat die Eigenschaft, auf verdünnte Salpetersäure geworfen, stark rotierende Bewegungen auszuführen.

Das Baryumsalz. Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum, Abdampfen bis zum bestimmten Volum und Krystallisation über Schwefelsäure gewonnen. Kleine warzenförmig angeordnete Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen, vor dem Lösen schnelle rotierende Bewegungen ausführend.

Das Baryumsalz schien anfangs einen wechselnden Gehalt an Krystallwasser zu besitzen, jedoch nach längerem Stehen zeigte sich bald, dass das angebliche Krystallwasser nur fest anhaftende Feuchtigkeit war.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1583 verloren bei 120° getrocknet = 0,0008
und ergaben nach dem Glühen 0,0919 $BaCO_3$
II. 0,2507 verloren bei 130° getrocknet = 0,0019
und ergaben beim Glühen 0,1434 $BaCO_3$
III. 0,2474 ergaben beim Glühen = 0,1440 $BaCO_3$
IV. 0,1868 ergaben beim Glühen = 0,1078 $BaCO_3$
Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ba$ = 40,44 % Ba

Gefunden:

I. 40,41. II. 39,76 %. III. 40,45. IV. 40,15.

Das Zinksalz. Das Zinksalz wurde dargestellt durch Sättigen der verdünnten Säure mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd und langsamen Abdunstenlassens bei ca. 75°. Das Salz wurde in weissen, sich fettig anfühlenden Blättchen gewonnen und es wurden nachstehende Resultate erhalten:

I. 0,1826 ergaben über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet
= 0,0219 H_2O und beim Glühen = 0,0480 ZnO
II. 0,2913 ergaben 0,0345 H_2O und beim Glühen = 0,0771 ZnO
Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$: 11,88 % H_2O und 21,45 % Zn.

Gefunden Zn	I. 21,08	II. 21,21
H_2O	11,99	11,84

Die Differenz im Gehalt an Zink lässt sich durch die leichte Zersetzbarkeit des Zinksalzes über 80⁰ erklären, trotzdem das Salz unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln dargestellt wurde.

Ebenso wurde das Kalium- und Natriumsalz dargestellt, jedoch zeigten beide wenig Neigung zum Krystallisieren. Eine heissgesättigte Lösung des Natriumsalzes gelatinierte bei Erkalten. Das Calciumsalz wurde dargestellt durch Neutralisation der verdünnten Säure mit kohlensaurem Kalk, das Kupfersalz wurde durch Versetzen einer Kaliumsalzlösung mit schwefelsaurem Kupfer als grüner Niederschlag gewonnen.

Die letzten vier Salze wurden nicht analysiert, da die anderen Analysen die vorliegende Säure schon genügend mit der Isovaleriansäure identifizierten.

Untersuchung der flüssigen Säure II. Nach dem Abdampfen der mit Äther ausgeschüttelten und neutralisierten Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit heissem Alkohol, erhielt ich beim Verdunsten des Alkohols ein weisses, sich fettig anfühlendes Natriumsalz, welches auf einem Platinblech erhitzt schmolz, mit russender Flamme verbrannte, unter Zurücklassung eines weissen Rückstandes, der mit Säuren übergossen aufbrauste und die Natriumreaktionen ergab. Das Salz wurde in heissem Alkohol gelöst, eingeengt und der Krystallisation überlassen. Es schossen bald reichliche Krystalle an, welche zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Die Krystalle, ihrer Form nach monokline Säulen, ergaben leider nicht genügendes Material, um die Säure rein darzustellen, jedoch gaben sie so charakteristische Reaktionen, dass ich davon absehen konnte.

Sie lösten sich leicht in Wasser, heissem wasserhaltigen Alkohol, jedoch nicht in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine rote Farbe, beim Kochen schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab. In Alkohol gelöst gab das Salz auf vorsichtigen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen Essigäthergeruch. Das trockene Salz, im Glühröhrchen mit gepulverter arseniger Säure erhitzt, gab die Kakodylreaktion. Alle diese Eigenschaften wiesen schon zur Genüge auf das Vorhandensein eines essigsauren Salzes hin.

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällung der Lösung des Natriumsalzes, mittelst salpetersaurer Silberlösung, ausgewaschen und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Perlmutterglänzende, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Das Salz wurde analysiert:

I. 0,2148 Silbersalz = 0,1384 Ag = 64,43 % Ag
II. 0,1864 „ = 0,1200 „ = 64,37 % „
III. 0,1638 „ = 0,1057 „ = 64,53 % „

Berechnet für $CH_3COO\,Ag$	I.	II.	III.
64,65 %	64,43	64,37	64,53.

Die Anwesenheit der Essigsäure lässt sich in gewisser Hinsicht leicht erklären. Denn wenn man nach dem Vorhergesagten annehmen kann, dass die Isovaleriansäure im Öle frei oder als Ester gebunden vorkommt, so dürfte beim Behandeln des Harzes mit schmelzendem Kali doch das Ätzkali auf dieselbe einwirken. Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Oxydation der Isovaleriansäure mit chromsauren Kali und Schwefelsäure (Erlenmeyer und Hell. Annal. der Chem. 160. pag. 264 seq.) sich Kohlensäure und Essigsäure bilden. Nun habe ich bei den wiederholt angestellten Schmelzversuchen die Beobachtung gemacht, dass wenn der Prozess gemässigt wurde, d. h. nur solange erhitzt wurde, bis das Schäumen aufhörte und dieses im Naphtalinbade geschah, nur eine ganz geringe Ausbeute von essigsaurem Natrium erhalten wurde, wenn dagegen die Schmelze nicht im Naphtalinbade, sondern über freiem Feuer in einer Silberschale erhitzt wurde, bis sich eigentümliche, nach Kohlenwasserstoffen riechende Dämpfe entwickelten, eine grössere Ausbeute an essigsaurem Natrium erhalten wurde.

Der Prozess dürfte sich in folgender Weise vollziehen:

$$C_5H_{10}O_2 + 7O = 3CO_2 + CH_3COOH + 3H_2O,$$

sodass auf diese Weise leicht der Schluss gezogen werden kann, dass die Essigsäure im Liebstocköl nicht fertig gebildet, sondern durch Oxydation der Isovaleriansäure hervorgegangen ist. Diese Annahme hat sich auch durch einen in dieser Hinsicht angestellten Versuch beweisen lassen:

Das Harz wurde mit 15 % Kalilauge mehrere Tage verseift, die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, vom abgeschiedenen Harz abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert. Ich konnte in dieser Weise wohl Isovaleriansäure und eine feste Säure, auf die ich noch zurückkomme, nachweisen, jedoch nicht die geringsten Spuren von Essigsäure, trotzdem ich das beim Übersättigen abgeschiedene Harz immer wieder verseifte, bis zuletzt weder Isovaleriansäure, noch auch die feste Säure mehr gewonnen werden konnte. Es ist daher anzunehmen, dass erst bei grösserer Erhitzung bei Zusammenschmelzen des Harzes mit Ätzkali eine stärkere Oxydation und die damit verbundene Bildung der Essigsäure aus der Isovaleriansäure vor sich geht. —

Bei der Behandlung des Harzes mit Ätzkali gelang es ferner, noch **eine feste Säure** zu isolieren.

Darstellung der festen Säure. Die Schmelze wurde in warmem Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers enthielt der Rückstand die Isovaleriansäure, grössere oder kleinere Mengen von Harz, sowie einen weissen festen Körper. Die Isovaleriansäure wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei schon Spuren der festen Säure mit übergingen. Der Kolbenrückstand wurde vorsichtig eingeengt und schied beim Erkalten reichliche Mengen eines leichten festen Körpers ab. Denselben durch Umkrystallisieren von dem anhaftenden Harze zu trennen, machte ausserordentliche Mühe, da beide in denselben Lösungsmitteln gleich löslich waren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelang es endlich, einen einigermassen reinen Körper zu erhalten: tafelförmige Krystalle, jedoch nicht von einheitlichem Schmelzpunkte, der zwischen 117^0 und 121^0 schwankte, ein Zeichen der nicht absoluten Reinheit des Körpers.

Durch wiederholtes vorsichtiges Umsublimieren gelang es mir endlich ein ganz reines Material zu gewinnen. Um die Sublimation regelmässig ausführen zu können, konstruirte ich mir einen modifizierten Landoltschen Apparat, wie er von W. Plugge (Archiv f. Pharmaz. 1894. 448 pg. seq.) (Berl. Ber. XVIII. 57) beschrieben wird, durch den eine langsame und sichere Sublimation im Kohlensäurestrom ermöglicht wird.

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und alkoholhaltigem Wasser, in Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er farblos aufgenommen. Die wässrige Lösung reagiert sauer und besitzt stechenden Geschmack. Der Schmelzpunkt der gut getrockneten Säure lag zwischen 120 und 121^0. Die Dämpfe reizen stark zum Husten. Lässt man in saurer Lösung Natriumamalgam einwirken, so erhält man deutlichen Bittermandelgeruch (Benzaldehyd). In saurer Lösung rufen salpetersaures Silber und essigsaures Bleioxyd keine Fällungen hervor, wohl aber nach Abstumpfen der Lösung mit etwas Ammoniak. Ebenso ruft neutrale Eisenchloridlösung einen braunroten (isabellfarbenen) Niederschlag hervor.

Es gaben die Analysen folgende Resultate:

I. 0,1664 = 0,0703 H_2O und 0,4178 CO_2
II. 0,1828 = 0,4601 CO_2 und 0,0846 H_2O
III. 0,2102 = 0,5270 CO_2 und 0,0952 H_2O
IV. 0,1760 = 0,0774 H_2O und 0,4445 CO_2

Berechnet für C_6H_5 COOH = 68,85 C und 4,9 H.

Gefunden:

C 68,85	I. 68,47	II. 68,64	III. 68,37	IV. 68,87
H 4,9	4,69	5,14	5,03	4,88

Das Silbersalz. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen der mit Ammoniak vorsichtig neutralisierten wässrigen Lösung mittelst salpetersaurem Silber. Der Niederschlag wurde schnell mittelst Saugpumpe abgesaugt und getrocknet.

Das gut getrocknete Salz wurde analysiert:

I. 0,1266 lieferten	0,0592 Ag				
II. 0,1326 „	0,0622 Ag				
III. 0,1048 „	0,0492 Ag				
Berechnet für $C_6 H_5 COO Ag$		I.	II.	III.	
47,1 % Ag		46,76	46,90	46,94	

Die Vorprüfungen sowohl, wie auch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, weisen demnach auf Benzoesäure hin.

III. Das beim wiederholten Schmelzen mit Ätzkali zurückgebliebene Harz, welches keine Valeriansäure- und Benzoesäurereaktionen mehr gab, wurde zunächst in der von Luedy in seiner Arbeit über Siambenzoe (Archiv f. Pharmaz. 1893 pag. 469 seq.) angegebenen Weise behandelt, jedoch gelang es mir trotz wiederholter Versuche nicht, dem Resinol oder Resitannol ähnliche Körper abzuscheiden, sodass ich von einer Weiterverarbeitung des Harzes einstweilen absah. —

Um festzustellen, ob die beiden Säuren, die Isovaleriansäure und die Benzoesäure Bestandteile des Liebstocköls sind, oder ob dieselben erst durch Oxydation aus dem Harz entstanden sind, versuchte ich die Benzoesäure in gleicher Weise, wie sie aus dem Benzoeharz gewonnen wird, zu isolieren. Eine Sublimation des mit Sand gemischten Harzes ergab negative Resultate, infolgedessen ich die Säure durch Auskochen des Harzes zu gewinnen suchte.

100 g Harzrückstände von der Darstellung des flüssigen Bestandteiles $C_{10}\,{}_{18}H\,O$ wurden mit 25 g Ätzkalk, der vorher durch Besprengen mit Wasser pulverförmig zerfallen war, gemischt und mit der entsprechenden Menge Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden gekocht, abkoliert, der Rückstand mit Wasser mehrere Male ausgekocht und abermals koliert. Das Filtrat der vereinigten Kolaturen wurde auf ein Zehntel der ganzen Flüssigkeit eingedampft und mit Salzsäure in geringem Überschuss versetzt. Es schied sich eine stark nach Isovaleriansäure riechende, harzhaltige Ölschicht ab, ohne dass beim längeren Stehen Benzoesäure auskrystallisierte. Es wurde aus der sauren Flüssigkeit die flüchtige flüssige Säure mit Wasserdämpfen übergetrieben und ein stark saures Destillat, an dessen Oberfläche ölige Tropfen schwammen, gewonnen. Aus dem Destillat wurde durch Sättigen mit Kochsalz eine flüssige

Säure abgeschieden, dieselbe im Scheidetrichter getrennt und als Isovaleriansäure identifiziert.

Die von der Valeriansäure befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig eingedampft und ergab nur ganz geringe Mengen Benzoesäure, welche in keiner Weise die Ausbeute erreichte, welche beim Schmelzen des Harzes mit Ätzkali gewonnen wurde. Diese Resultate veranlassen zu dem Schluss, dass wohl die Isovaleriansäure in dem Öel fertig oder in Gestalt von Estern vorhanden ist, nicht jedoch die Benzoesäure. Diese letztere kann demnach nur als ein Oxydationsprodukt betrachtet werden, denn wenn beim Auskochen des Harzes mit Ätzkalk geringe Mengen Benzoesäure gefunden wurden, so dürfte der Ätzkalk in diesem Falle ähnlich, wie das Ätzkali auf das Harz eingewirkt haben.

Was die Essigsäure anbetrifft, so ist eigentlich kein Zweifel, dass dieselbe nur ein Oxydationsprodukt ist, da dieselbe beim Behandeln des Harzes mit Ätzkalk nicht nachgewiesen werden konnte.

Untersuchung des Harzes auf einen Gehalt an Umbelliferon.

Ich kann es nicht unterlassen, noch auf einen von Flueckiger (Pharmakognosie, Berlin 1891, pag. 462) erwähnten Punkt, betreffend das Vorkommen des Umbelliferon's bei trockener Destillation des Harzes der Wurzel von *Levisticum officinale* zurückzukommen.

Ich war wiederholt in der Lage, das aus dem Öl gewonnene Harz sowohl für sich, als mit Ätzkali gemischt, der trockenen Destillation zu unterwerfen. Im ersteren Falle ging eine dicklich harzige, schön fluoreszierende Flüssigkeit über, während im zweiten Falle das Destillat den Geruch nach Kohlenwasserstoffen zeigte und im Allgemeinen dünnflüssiger überging. Leider hatte ich bei den letzteren Versuchen das Missgeschick, nie eine Destillation zu Ende führen zu können, da selbst die schwerschmelzbarsten Retorten von dem Ätzkali durchgeschmolzen wurden.

Das Auftreten der Kohlenwasserstoffe trat erst bei stärkerem Erhitzen ein, sodass die Annahme nahe liegt, dass das Ätzkali durch die oxydierende Wirkung zunächst die Bildung der Benzoesäure, bei stärkerer Oxydation die Zersetzung derselben in Benzol und Kohlensäure veranlasst. $2\,C_6H_5\,COOH + 2\,KOH = K_2CO_3 + H_2O + CO_2 + 2\,C_6H_6$. Wurde das Harz für sich trocken destilliert, das fluoreszierende Destillat wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Filtrate eingedampft, so blieb neben geringen Mengen Harz ein angenehm aromatisch riechender Rückstand, aus dem nach einiger Zeit zarte nadelförmige Krystalle auskrystallisierten. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben

sie eine schwach blaue Fluoreszenz und, wenn diese Eigenschaft, sowie der angenehm aromatische Geruch auch den Gedanken aufkommen liess, es könnte das von Flueckiger im Wurzelharze gefundene Umbelliferon vorliegen, so liess die ausserordentlich geringe Ausbeute doch eine nähere Identifizierung nicht zu.

In dem neuesten Geschäftsbericht von Schimmel & Co. (Gebr. Fritzsche) findet sich eine Mitteilung, betreffend die Darstellung der ätherischen Öle aus trockenen und frischen Pflanzenteilen, aus der ein bedeutender Unterschied zwischen den Ölen verschiedener Darstellung hervorleuchtet. Das Destillat aus frischer, grüner Wurzel des Liebstocks besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,002—1,035, dagegen das Destillat aus der trockenen Wurzel ein solches von 1,039—1,04. Wenn die Unterschiede beider Destillate der Liebstockwurzel durch diese Angaben wenig gekennzeichnet sind, so ergeben sich diese ganz besonders bei der Destillation selbst. Bei der Darstellung des Öles aus trockener Wurzel erscheint das Öl vom Beginn der Destillation an, besonders aber gegen Ende derselben, als eine gelbe, klebrige Flüssigkeit, die sich im Ausflussrohr des Kühlers und im Trichter der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Öle gelöst bleibt. Anders verhält sich die Destillation der frischen grünen Wurzeln, bei der von einem Harze kaum etwas zu merken ist. Besonders tritt der Harzbelag nicht auf, wenn die Wurzel ganz frisch eingesammelt ist und dieses Öl ist beim Rektifizieren vollständig flüssig, während das Öl der trockenen Wurzel grosse Mengen Harz hinterlässt.

Das aus grüner, vollständig frischer Wurzel erhaltene Öl des Liebstocks besitzt eine hellere Farbe, reineren Geschmack und ist harzärmer, als die gleichen Destillate aus der getrockneten Wurzel.

Im Anschluss an diese Mitteilung kann ich, was das Öl aus trockener Wurzel anbetrifft und ein solches stand mir im Laufe meiner Arbeit nur zur Verfügung, die gleichen Beobachtungen nur bestätigen.

Der Gehalt des Öles an Harz ist ein so bedeutender, wie man ihn bisher kaum in einem anderen ätherischen Öl gefunden hat, sodass man das Produkt der trockenen Wurzel des Liebstocks mehr einen Balsam, als ein ätherisches Öl bezeichnen möchte.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte sich das Öl, wie schon oben angegeben, kurz über dem Siedepunkte, bei der Destillation unter Minderdruck konnten kaum 35—40 % flüchtige Bestandteile gewonnen werden, abgesehen davon, dass die Destillation infolge des grossen Harzgehaltes mit den grössten Schwierigkeiten verbunden war.

Durch das längere oder kürzere Lagern der Wurzel einerseits, sowie durch das längere Aufbewahren des Öls andererseits, ferner auch durch das mehr oder weniger starke Trocknen der Wurzel, scheinen sich Prozesse, wie Verharzung und andere Umsetzungen, zu entwickeln, die auf die Natur des Öls sehr weitgehend einwirken.

Ich behalte mir daher vor, sowohl über das aus trockener Wurzel dargestellte Öl weitere Nachträge zu liefern, als auch das aus frischer Wurzel dargestellte Öl einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, da es von grossem Interesse unter diesen Umständen sein muss, festzustellen, inwieweit sich die angedeuteten Umsetzungen beim Trocknen der Wurzel vollziehen.

Ich möchte auch den Umstand darauf zurückführen, dass, wenn sich aus dem Öle der getrockneten Wurzel Körper isolieren liessen, wie sie bei gleicher Behandlung in anderen Ölen nachgewiesen worden sind, das Ausbleiben gleicher chemischer Reaktionen, wie jene Körper sie zeigen, erklären lässt.

Ausserdem wurde das Material in verschiedenen kleinen Partieen bezogen, die zwar im Mittel ein nur wenig abweichendes spezifisches Gewicht zeigten, auch sonst in ihren allgemeinen Eigenschaften übereinstimmten, jedoch teilweise dickflüssiger, in der Farbe dunkler, kratzender im Geschmack waren.

Allgemeine Eigenschaften des Öls aus frischer Wurzel.

Als meine Arbeit über das Öl aus trockner Wurzel bis zu diesem Punkte gediehen war, gelangte ich in den Besitz einer kleinen Menge des Öls aus frischer Wurzel und möchte ich über dasselbe an dieser Stelle nur noch einige vergleichende Daten angeben.

Das von Schimmel & Co. bezogene Öl, *Oleum Levistici e radice recente,* war gelbbräunlich, etwas dickflüssig und besass schwach saure Reaktion. Das spez. Gewicht betrug bei 15° 1,0287, das Öl aus trockener Wurzel zeigte bei 15° 1,0407. Im Wildschen Polaristrobometer (Lichtquelle eine Natriumflamme), zeigte das Öl sich gleichfalls optisch inaktiv. Das von Flueckiger untersuchte Öl erwies sich, wie schon oben erwähnt, linksdrehend. Das Brechungsvermögen, mit Hilfe des Abbéschen Refraktometers bestimmt, ergab 1,5435, das Öl aus trockener Wurzel 1,5336—1,5337. Das Öl bestand gleichfalls nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Öl ist leicht löslich in 96 % Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und fetten Ölen. In Petroläther nur in gleichen

Teilen, bei grösserer Verdünnung sich trübend; dagegen löst es sich, zum Unterschiede von dem aus trockener Wurzel gewonnenen Öle, in Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis.

Gegen Jod, Brom und Eisenchlorid verhält es sich, wie das Öl der trockenen Wurzel, ebenso gegen verdünnte Salpetersäure, nur mit dem Unterschiede, dass sich bei dem Öle aus frischer Wurzel ein sprödes Harz abscheidet, während das des ersteren weich und zähe ist. Der Siedepunkt liegt bei 185—190°, jedenfalls höher, als der des Öles aus alter Wurzel.

Zusammenstellung der Resultate.

Bei der Behandlung des Liebstocköls konnten folgende Körper isoliert werden:

I. $C_{10}H_{18}O$, ähnlich dem Cineol aus Ol. Cinae, jedoch keine festen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Bromverbindungen bildend.

II. $C_{10}H_{16}$, in seinen Eigenschaften dem Limonen entsprechend, keine festen Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Bromverbindungen bildend.

III. $C_5H_{10}O_2$, Isovaleriansäure.

IV. CH_3COOH Essigsäure, als Oxydationsprodukt.

V. C_6H_5COOH Benzoesäure.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Indische Fragmente.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

3. Beiträge zur Kenntnis der Entwicklungsgeschichte der Früchte von Citrus vulgaris Risso und anderen Citrusarten.

Von Max Biermann.

(Eingegangen am 2. XII. 1896.)

Es finden sich in älteren wie neueren Werken mancherlei Abbildungen und Beschreibungen der Früchte von *Citrus*arten, welche mehr oder weniger Resultate beiläufiger Untersuchungen sind und meist nur behufs Feststellung richtiger Diagnosen ausgeführt wurden. Die Details bezüglich der Entwicklungsgeschichte und des anato-

mischen Baues obengenannter Früchte waren zum Teil noch nicht erforscht, und habe ich mir auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Tschirch die Untersuchung derselben zur Aufgabe gemacht. Ich lasse an dieser Stelle die wichtigsten Ergebnisse meiner Beobachtungen in gedrängter Form folgen.

Was den Stempel von *Citrus vulgaris Risso* anlangt, so dürften zunächst die Membranen der Narbenpapillen und die der Papillen des leitenden Gewebes von Interesse sein. Die Membranen enthalten viel Schleim, welcher in denselben in Form von Verdickungsschichten auftritt. Das Charakteristische dieser Membranen ist ihre erhebliche Dicke und ihre leichte Quellbarkeit im Wasser. Sie werden mit Jod und mit Jod-Schwefelsäure gelb gefärbt und sind daher Schleimmembranen im Sinne Tschirchs. Die Schleimlamellen lösen sich in Kupferoxydammoniak nicht und geben bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure. Mit zunehmender Dicke der Membranen zeigen dieselben eine eigenartige Struktur, welche durch Schichtung hervorgerufen wird. Letztere beruht auf einem differenten Lichtbrechungsvermögen der einzelnen Membranlamellen, welches wahrscheinlich auf einer ungleichen Quellungsfähigkeit infolge verschiedenen Wassergehaltes der einzelnen Lamellen beruht. Die Schichtung ist leicht zu erkennen, wenn man den Schnitten zwei Tropfen einer schwachen Chloralhydratlösung zufügt. Die sekundären Membranverdickungsschichten werden ursprünglich als gallertartige Schleimschichten angelegt.

Die Partien des Grundgewebes auf der Aussenseite der Gefässbündel, welche, mit Kanälen alternierend, in konzentrischer Anordnung den Griffel in der Längsrichtung durchziehen, sind collenchymatischer Natur. Die Zellen desselben besitzen verdickte Wandungen, die mit Kali stark aufquellen, indem die Lumina beträchtlich kleiner werden. Die collenchymatischen Zellen schliessen lückenlos an einander.

Zahlreiche Forscher haben sich zu verschiedenen Zeiten mit der Untersuchung der Ölbehälter bei den Rutaceen (speziell der *Citrus*arten) beschäftigt, doch sind die Ergebnisse durchaus von einander verschieden. Die zahlreichen Widersprüche bezüglich der Genese der Sekretbehälter haben ihren Grund und den Schwierigkeiten, mit denen eine Beobachtung des Entwicklungsganges verbunden ist. Tschirch befasste sich in den letzten 10 Jahren eingehend mit dem Studium der Sekretbehälter und der Genesis ihrer Sekrete, und hat sich nach seinen Untersuchungen herausgestellt, dass viele in der Pflanzenwelt vorkommenden Sekreträume, welche man bis dahin für rein lysigen hielt, schizogen angelegt und nur im Laufe ihrer Entwicklung lysigen

erweitert werden.[1]) An der Hand dieser Befunde nahm ich auch meine Untersuchungen vor, und beobachtete ich, dass bei den Ölbehältern der Fruchtknotenwand von *Citrus vulg.* die zentralgelegenen Zellen eines bestimmten, vorgebildeten Zellkomplexes (Kanalgewebes) in der Mitte von einander weichen. Der auf diese Weise entstandene kleine Hohlraum erweitert sich allmählich und die denselben einschliessenden Zellen teilen sich durch Querwände. Diese Zellen sind plasmaerfüllt, zeigen grosse Quellbarkeit und sind ausgezeichnet durch eine Schleimmembran, welche gegen den nunmehr erweiterten Kanal kappenförmig vorgewölbt ist. Aus diesen Kappen bildet sich an der Wand der Zellen, welche gegen den Kanal hin liegt ein Schleimbeleg von unregelmässiger Breite, welcher resinogene Substanzen enthält, weshalb ich denselben (nach Tschirch) als „resinogene Schicht" bezeichne. Letztere bildet in ihrem Inneren das ätherische Öl. Nachdem die resinogene Schicht gebildet ist und Sekret erzeugt hat, gehen die den Sekretraum umgebenden (meist 6—8) sezernierenden Zellen nach und nach durch Auflöung und Resorption der Zellwände zu Grunde. Letztere verschleimen allmählich, ganze Zellen werden hier und da isoliert, zerplatzen infolge der Spannung und die Auflösung beginnt. Durch letztere wird die resinogene Schicht wesentlich vergrössert. Das Öl sammelt sich im Inneren des nunmehr schizolysigenen Raumes. Zwischen der resinogenen Schicht und dem gebildeten Öle entsteht, wohl durch längere Berührung des Öles mit der resinogenen Schicht ein für Öl permeables Häutchen — die innere Haut —, welches löslich ist in Chromsäurelösung. Es fehlt den Sekretbehältern ein scharf abgegrenztes Epithel. An die resinogene Schicht grenzt vielmehr eine Lage von Zellen, deren Membran zuerst verschleimt und dann gelöst wird. Der Sekretraum entsteht also in der Mitte des Kanalgewebes schizogen und erweitert sich nach der Peripherie zu durch Auflösung eines vorgebildeten einschichtigen Zellkomplexes. Das Öl wird in der resinogenen Schicht gebildet, die aus den Kappen der Centralzellen gebildet und durch die Verschleimung der letzteren vermehrt wird. Die Bildung der Behälter und des Öles in den Blumenkronblättern geht nach meinen Untersuchungen in derselben Weise vor sich wie bei den Sekretbehältern in der Fruchtwand. Beide also sind schizolysigen im Sinne Tschirch's.

Das Parenchymgewebe der Fruchtwand nimmt im Laufe der Entwickelung den Charakter eines Schwammparenchyms an, welches in tangentialer Richtung eine Dehnung erfährt. Es erscheint bei der

---

[1]) Vergl. Tschirch Unters. über die Sekrete, besonders: Die schizolysigenen Sekretbehälter von W. Sieck Pringsheims Jahrbücher 1895.

Fruchtreife in den inneren Schichten rein weiss und zeigt im Wasser sehr starke Quellung. Die Zellwände wölben sich vor und erzeugen so zwei auf einem breiten Stiel sitzende Arme. Wo derartige Arme zweier benachbarter Zellen aufeinandertreffen, sind ihre Wände dünner und siebartig porös, welcher Umstand eine schnelle Ableitung der Assimilationsprodukte herbeiführt, um durch eine Anhäufung der Assimilate den Prozess der Neubildung nicht zu stören. An dies Parenchym schliessen sich nach Innen zu drei Zellreihen, die sich ursprünglich nur durch den Mangel an Interzellularräumen auszeichnen. Sie umschliessen die Fruchtfächer und bilden später eigentümliche Fachwände. Diese Zellschichten erleiden in weiteren Entwickelungsstadien mit der die Fächer umkleidenden Epidermis eine bedeutende Streckung parallel zur Oberfläche des Faches. Die Zellen werden faserförmig, zum Teil stärker verdickt und mit schmalen, schräg aufsteigenden Tüpfeln versehen. Zur Zeit der Reife der Frucht bilden diese Zellen um das Fruchtfleisch eine feste Haut aus mehreren Schichten bis zum Schwinden des Lumens verdickter Sklerenchymfasern, deren Verdickungsschichten von feinen Poren durchsetzt sind. Die Membran dieser Zellen besteht in den ersten Entwickelungsstadien aus Cellulose, welche später mit der Streckung der Zellen eine nachträgliche chemische Änderung erfährt, die zu einer verholzten Modifikation führt. Die Strukturverhältnisse dieser sklerenchymatischen Zellen treten durch Chlorzinkjodbehandlung besonders deutlich hervor.

Vereinzelt in den peripherischen Schichten des Parenchyms, wie auch in den Wänden der Fruchtfächer, häufig auch in den Zotten (s. unten) finden sich im Gewebe zerstreut liegende ansehnliche Calciumoxalatkrystalle, welche Formen des tetragonalen Systems zeigen. Die Zellen enthalten nur je einen Krystall. Der Krystall tritt, wie dies für die Mehrzahl der Oxalatkrystalle in Taschen besonders von Tschirch und Wittlin nachgewiesen wurde, auch hier im Plasma auf, und umgiebt sich nachträglich mit einer eigenen Haut, welche deutlich zu sehen ist, wenn man den Krystall in Salzsäure auflöst. Die Haut stellt ein taschenähnliches Gebilde dar — Membrantasche —, welche den Krystall enthält. Die Bildung desselben erfolgt im Schosse des protoplasmatischen Zellinhaltes. Haben die Krystalle eine gewisse Grösse erreicht, so umgeben sie sich mit einer Haut, verdrängen das Plasma an einer Zellwand und heften sich oftmals dieser an. Mikrochemisch lässt sich die Natur der Hüllmembran sehr leicht feststellen. Sie besteht aus unveränderter Cellulose. Dieselbe wird mit Chlorzinkjodlösung schön blau gefärbt, welche Reaktion auch die Zellwände zeigen.

Im Zellsafte der jüngeren Früchte gelöst findet sich ein Glycosid — das Hesperidin —. Es kommt in grosser Menge darin vor, bis zu etwa 10 %. Das im Zellsafte der lebenden unreifen Früchte gelöste Glycosid wird beim Eintragen der frischen Früchte in Alkohol in Form von Drusen, Einzelkrystallen oder Sphärokrystallen ausgeschieden. Letztere kommen beim Aufbewahren der Früchte in Alkohol am häufigsten als Krystallisationsprodukt im Parenchym der Fruchtwand und der Gewebesäule vor, während sich feine Nadeln als Ausscheidungsprodukt an der Oberfläche der Früchte zeigen und dort einen weissen Überzug bilden. Die Sphärokrystalle sind sehr klein und meistens nicht besonders gut ausgebildet. In meinem Alkoholmaterial fand ich auf jedem Schnitte durch die Früchte, namentlich in den jüngeren Entwicklungsstadien, in Glycerin betrachtet, reichliche Mengen Hesperidin, welches allmählich in Kugeln (Sphäriten) auskrystallisiert war, die aus feinen, strahlig geordneten Nadeln zusammengesetzt waren. Wird den Früchten das Wasser durch Alkohol entzogen, so krystallisiert das Hesperidin in den Zellen und bildet mehr oder weniger grosse kugelige traubenförmige Aggregate von Sphärokrystallen, von dicht verbundenen um einen Punkt strahlig geordneten Nadeln. Diese Aggregate reichen über ganze Zellkomplexe und scheinen dann von den Zellwänden durchsetzt zu sein. Betrachtet man die Schnitte in Wasser und lässt während der Beobachtung sehr langsam Salpetersäure zutreten, so wird ausser dem radialen Bau der Sphärite auch noch eine konzentrische Schichtung derselben sichtbar. Um die Eigenschaften des Glycosids kennen zu lernen, stellte ich mir ein reines Hesperidin dar. Ich nahm ca. 50 unreife offizinelle Pommeranzen, wusch dieselben zunächst mit destilliertem Wasser, dann mit diluiertem Alkohol ab, brachte sie darauf zunächst in Wasser, dann in ein Glas mit absolutem Alkohol und stellte bei Seite. Nach einigen Tagen hatten sich die Früchte mit einer ca. 1 mm dicken weissen Schicht überzogen, die aus mikroskopisch kleinen Nadeln von krystallisiertem Hesperidin bestand. Letztere entfernte ich vorsichtig, brachte sie auf ein kleines Filter, wusch einige Male mit absolutem Alkohol ab und trocknete sie. Alle Reaktionen stimmten mit denen, die von Tiemann und Will für Hesperidin angegeben worden sind, überein und war ich daher sicher, das meine Krystallnadeln aus reinem Hesperidin bestanden. Ich stellte mit meinem Präparate noch mancherlei Reaktionsversuche an und kam dabei zu dem Resultat, dass Hesperidin mit Fröhde's Reagens rotbraun und mit Erdmanns Reagens dunkelgelb gefärbt wird. In verdünnten Alkalien ist es mit schön gelber Farbe löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe aufgenommen. Die Auflösung färbt sich beim Erwärmen rot

und wird schliesslich dunkel missfarbig. Diese Reaktionen treten mit Sicherheit, auch mit den geringsten Spuren von Hesperidin ein, und konnte ich mit Hilfe dieser in den Schnitten der Früchte in allen Entwicklungsstadien vom ersten Ursprung an bis zur Reife Hesperidin mikrochemisch nachweisen. Es ist, wenn auch in geringer Menge schon im Zellsafte aller Gewebepartien des in der Entwicklung begriffenen Stempels gelöst vorhanden. Der Gehalt an Hesperidin ist aber nicht in allen Entwicklungsstadien der Früchte gleich. Die grösste Quantität findet sich im Parenchym der Fruchtwand und der zentralen Gewebesäule von Fruchtanlagen von 5—15 mm Durchmesser. In weiteren Stadien nimmt der Gehalt an Hesperidin allmählich wieder ab. Beim Reifen der Früchte wird es teilweise verbraucht, bezw. umgewandelt. Umgekehrt wie mit dem Hesperidin verhält es sich mit dem im Zellsafte gelösten Gerbstoff, der sich leicht durch wässerige oder alkoholische Eisenchloridlösung nachweisen lässt. In den reiferen Früchten ist bedeutend mehr Gerbstoff enthalten, wie in den jungen.

Bezüglich der histologischen Entwicklung der Zotten, die schliesslich den Hauptteil des Fruchtfleisches bilden, stimmen meine Untersuchungen im wesentlichen mit den Ergebnissen von Poulsen[1]) überein. Nach meinen Beobachtungen werden die Zotten aus kegelförmigen Ausstülpungen der Epidermis und des darunter liegenden Gewebes bereits vor dem Aufblühen der Blüte in der Fruchtknotenhöhle als Emergenzen gebildet. Es beteiligen sich an der Bildung derselben ausser der Epidermis mehr oder weniger tief reichende Partien des subepidermalen Gewebes. Der Ursprung dieser Emergenzen ist je eine Zelle. Ein Querschnitt durch eine Fruchtknotenanlage von etwa 2 mm Durchmeser, mit einer schwachen Chloralhydratlösung aufgehellt, zeigt, dass der erste Anfang einer Emergenz in einer radialen Streckung einer Zelle der Epidermis, welche die Wand des Fruchtknotenraumes bekleidet, besteht. Fast gleichzeitig mit der radialen Streckung erfährt die Zelle eine tangentiale Erweiterung. Im nächsten Entwickelungsstadium teilt sich die Zelle durch zwei radiale Längswände in drei kleine prismatische Zellen, von denen die mittlere sich bald darauf tangential teilt. Eine zur Längsachse des Fruchtknotens parallele Membran teilt die prismatische Zelle in eine äussere und eine innere. Bei der weiteren Entwickelung der Ausstülpungen beginnt die Epidermis sich in der Längsrichtung zu strecken, während die inneren Zellen in der Emergenz durch fortgesetzte Querteilung isodiametrisch bleiben. Je älter die Fruchtanlagen sind, um so länger sind auch die Emergenzen, welche in ihrem oberen Teile

---

[1]) Poulsen, Pulpaens udwikling hos Citrus. Botaniska Notiser 1877. Nr. 4.

anfangen, keulenförmig anzuschwellen. Mit Beginn der Schwellung platten sich infolge gegenseitigen Druckes die einzelnen nunmehr sich berührenden Keulen ab, sodass ein Querschnitt durch dieselben meist einen fünfeckigen Umriss zeigt. An der Basis sind die Keulen sehr dünn und in der Entwicklung zurückgeblieben. Sobald die Zotten in der Entwickelung so weit vorgeschritten sind, dass sie beinahe das Fruchtfach ausfüllen, geht in ihnen die transitorische Stärke in Zucker über. Letzteren hab ich mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen. Dieselbe erhitzte ich bis zum Sieden und tauchte einen Schnitt der Zotte, ihn mit der Pinzette festhaltend, in die siedende Lösung ein. Der Schnitt färbt sich nach einigen Sekunden mennigrot. Es ist also in den Zellen der Zotten eine die alkalische Kupferoxydlösung reduzierende Substanz vorhanden, ein Körper aus der Glycosegruppe, in diesem Falle wohl Traubenzucker. Um die Reaktion schön zu sehen, wendet man am besten Schnitte an, die nicht zu dünn sind. Eine Resorption der inneren Zellen der Zotte findet nicht statt, doch sind dieselben stets viel zarter als die der Randpartie der Zotte.

In dem Fruchtknoten von *Citr. vulg.* entspringen die Samenanlagen an den Rändern der Carpellblätter, die sich gleich bei ihrem Ursprunge seitwärts beugen und mit einander verwachsen. An den Verwachsungsstellen in den Winkeln der Fächer werden die Ränder fleischig verdickt und bilden somit eine Plazenta, die in diesem Falle also als ein Teil des Fruchtblattes anzusehen ist. Die Samenanlage bildet sich ursprünglich als exogene meristematische Wucherung der Plazenta. Die Ausbildung der Zellen beider Integumente ist sehr verschiedenartig und eigentümlich. Die Hauptrolle ist den äusseren Zellen des äusseren Integumentes und den Zellen der inneren Epidermis des inneren Integumentes zugeteilt. Erstere bilden die „Hartschichte" der Samenschale. Sie vergrössern sich mit zunehmender Reife des Samens in radialer Richtung sehr bedeutend und nehmen Palissadengestalt an. Die Aussenwand der Zellen verdickt sich und die subcuticularen Membranpartien entwickeln sich als Schleimmembran. Der Schleim besteht aus sekundären Membranverdickungsschichten der Aussen- und Innenwand, vornehmlich ersterer. Die Schleimmembran zeigt Schichtung und löst sich in Wasser. Die primäre Membran reagiert auf Cellulose. Die Verdickungen zeigen sich nicht an der Zellmembran ringsum gleichmässig, sondern sie sind lokalisiert und ragen in das Innere der Zellen hinein. Sie treten auf in Form von Wülsten und Leisten. Die unverdickt gebliebenen Membranpartien nehmen nur einen verschwindend kleinen Teil ein und zeigen sich als spaltenförmige Tüpfel. Die innere Epidermis des inneren Integumentes

wird fest und hart. Die Zellen derselben sind von dunkel-rotbrauner Farbe. Auffallend ist ferner die Bildung zweier Nährschichten in den Integumenten, eine im äusseren mit Stärke und eine im inneren ohne Stärke. Die letztere wird vollständig resorbiert. Nicht minder eigentümlich ist das gänzliche Fehlen von Stärkekörnern im inneren Integument in allen Entwicklungsstadien. Demnach wäre nur die Nährschicht des äusseren Integumentes eine eigentliche Nährschicht (im Sinne Tschirch's).

Die Samen enthalten im reifen Zustande mehrere Keime, von denen einzelne der Weiterentwickelung fähig sind. Diese Erscheinung wird als Polyembryonie bezeichnet. Letztere ist zwar von verschiedenen Autoren bei *Citrus* bereits beobachtet worden, jedoch war die Art der Entstehung bis heute Gegenstand der Kontroverse. Strasburger[1]) beobachtete bei der polyembryonischen *Funkia ovata*, dass sich einzelne Zellen des einschichtigen Eikernes nach vollzogener Befruchtung der Eizelle in die vom Embryosacke eingenommene Höhlung hineinwölbten, aus denen dann die Embryonen entstanden (Nucellarembryonen). Daraufhin untersuchte ich nun auch die Embryosäcke von *Citr. vulg.* Es war sehr schwierig, bei dem durch Alkohol contrahierten Material zarte Schnitte durch den Embryosack zu machen, ohne denselben zu verletzen. Später legte ich das Alkoholmaterial vor der Untersuchung in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Glycerin, was die Samenanlagen geschmeidig machte und die Ausführung der Schnitte besonders erleichterte. Der Inhalt des Nucellus und Embryosackes lag auf diese Weise fixiert und bei günstigem Schnitte unversehrt erhalten auf dem Messer. Ich fand in den Embryosäcken im Gegensatz zu anderen Autoren immer stets nur eine Eizelle. Bei älteren Embryosäcken beobachtete ich häufig ausser der augenscheinlich aus dem befruchteten Ei hervorgegangenen Embryonalanlage noch eine Anzahl anderer ähnlicher Gebilde in grösserer oder geringerer Entfernung von derselben. Diese Anlagen gingen seitlich in einiger Entfernung von der Embryosackspitze aus dem Nucellargewebe hervor. Ausser den seitlichen Anlagen entwickelt sich auch das Ei in normaler Weise. Die Adventivkeime stehen mit dem Ei in keiner Verbindung. Sie verdanken einer Art innerer Sprossung des Nucellus ihre Entstehung und haben den vollständigen Habitus der embryonalen Anlage aus dem Ei. Der Nucellus lässt sich als Vorkeim betrachten, welcher Keime einer höheren Entwickelung in sich zu beherbergen bestimmt ist. Ich habe Adventivembryonen neben Embryosäcken gefunden, deren Ei befruchtet war.

---

[1]) Strasburger, Über Befruchtung und Zellteilung p. 63, 64.

Dass sich nach vollzogener Befruchtung einzelne Zellen des einschichtigen Eichenkerns in die vom Embryosack eingenommene Höhlung hineinwölben, sich durch geneigte Wände teilen und alsbald einen Höcker bilden, der in die Höhlung hervorragt, wie Strasburger dieses bei *Funkia ovata* wahrgenommen hatte, konnte ich bei *Citrus vulg.* nicht sehen.

Mit dem Samen von *Citr. vulg.* stellte ich auch Keimungsversuche an, indem ich dieselben zuerst in Wasser quellen liess und dann in Blumentöpfe ca. 2 cm tief in die Erde pflanzte. Nur bei einem Samen beobachtete ich, dass 3 Embryonen zur Keimung gelangten, während die übrigen zu Grunde gegangen waren, und stimmen meine diesbezüglichen Beobachtungen mit denen Penzigs[1]) überein, welcher selten mehr als drei Embryonen aus einem Samen keimen sah.

Bezüglich der vergleichenden Anatomie der Früchte der Citrusarten ist wenig zu bemerken. Der Bau der Früchte der anderen Citrusarten stimmt im wesentlichen mit dem der Früchte von *Citrus vulgaris* Risso überein. Nur ist in der Dicke der Fruchtschalen der einzelnen Arten ein Unterschied zu konstatieren, der aber auch innerhalb ein und derselben Art vorhanden ist. Die dünnsten Fruchtschalen zeigten die Früchte von *Citr. limonum* Risso, während die von *Citr. decumana* R. die dicksten aufwiesen. Im allgemeinen schwankte die Dicke der Schalen bei meinem Material zwischen 3 und 10 mm.

Was die Polyembryonie bei Citrusarten anbelangt, so fand ich die meisten Embryonen (bis 12) im Samen von *Citr. Aurantium* Risso, im Samen von *Citr. vulg.* meist 6—8, weniger im Samen von *Citr. trifoliata* und am wenigsten im Samen von *Citr. limonum* Risso, hier in der Regel nur 2—3. Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit zeigten die Cotyledonen der Embryonen von *Citr. trifoliata.* Letztere enthielten in den Randpartien vereinzelte Sekretbehälter, welche ich in den Cotyledonen der Embryonen anderer Arten nicht gefunden habe.

Eine ausführliche, von zwei lithographierten Tafeln begleitete Mitteilung über vorstehende Untersuchungen erscheint gesondert im Druck.

---

[1]) Penzig, Studii botanici sugli agrumi e sulle piante affini Roma 1887.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 24. XII. 1896.)

I. Über die Bestandteile der Wurzel von Ononis spinosa L.

Im Jahre 1842 entdeckte Hugo Reinsch[1]) in der Hauhechelwurzel, der Wurzel von *Ononis spinosa L.* (Papilionaceae), das Glykosid Ononin. Zwecks Darstellung desselben extrahierte Reinsch die Wurzel mit kochendem Alkohol und engte den dunkelblau schillernden Auszug durch Destillation und Abdampfen bis zur Konsistenz eines Sirups ein. Diesen behandelte er zunächst mit Wasser, welches eine süss schmeckende Substanz daraus aufnimmt, und dann mit Äther, wodurch ein blau schillernder Stoff, Fett, Harz u. s. w. entfernt werden. Der Rückstand wird durch kalten Alkohol von 75 % in einen löslichen und unlöslichen Teil geschieden. Letzteren löst man in kochendem Alkohol, entfärbt mit Tierkohle und filtriert noch heiss. Beim Abdampfen und Erkalten des Filtrates erhält man einen Brei von feinen farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erscheinen.

Nach der Reinsch'schen Methode dargestellt, ist das Ononin mit einer wachsartigen Substanz verunreinigt, worauf schon Hlasiwetz[2]) in seinen Arbeiten über die Ononiswurzel hinwies. Hlasiwetz hat diesen Begleitkörper des Ononins in Form kleiner zarter Krystallhärchen abgeschieden, welche „die Filter überziehen, beim Trocknen sehr schwinden, schön atlasglänzend sind und beim gelinden Reiben stark elektrisch werden.“ In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelblicher Farbe, die durch Braunstein — im Gegensatz zum Verhalten des Ononins — nicht verändert wird. Von Salzsäure und Kalilauge werden sie beim Kochen nicht angegriffen, von Ammoniak nicht gelöst, wohl aber von erwärmtem Terpentinöl leicht aufgenommen. Die Analyse des Körpers gab Hlasiwetz folgende Werte:

	I	II	III
C	79,89 %	79,93 %	79,70 %
H	11,31 „	11,36 „	11,27 „

---

[1]) Buchner's Repert. Pharm. 76, 12—78, 18.

[2]) A. d. Ber. d. k. k. Akademie zu Wien Bd. XV. u. Journ. f. prakt. Chemie 1855. 65, 419.

Hieraus berechnet Hlasiwetz für den Körper die Formel $C_{12}H_{20}O$ und stellt die Substanz wegen ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens jenen indifferenten wachsähnlichen Körpern an die Seite, wie man sie z. B. bei der Darstellung des Phloridzins aus der Wurzelrinde der Äpfelbäume gewinnt und mit den Namen Cerin, Ceroxylin, Cerosin, Myrcin u. s. w. beschrieben hat. Hlasiwetz nannte die wachsartige Substanz der Ononiswurzel Onocerin.

Mit der chemischen Untersuchung der Bestandteile der Ononiswurzel beschäftigt, bin ich nun diesem Onocerin ebenfalls begegnet. Die käuflichen Ononinpräparate sind meist mit dem Onocerin verunreinigt. In einem von einer süddeutschen chemischen Fabrik bezogenen Ononin konnte ich 10 % Onocerin nachweisen. Die beiden Körper lassen sich durch Auskochen mit Wasser, worin das Onocerin unlöslich ist, von einander trennen.

Die sogenannten Cerine finden sich im Pflanzenreich weit verbreitet vor. Über ihre physiologische Bedeutung ist aber vermutlich aus dem Grunde noch sehr wenig bekannt, weil man über die Konstitution dieser Verbindungen so viel wie nichts weiss und daher auch ihre Beziehungen, die sie vermutlich zu einander haben, nicht kennt. Es erschien mir daher nicht ohne Interesse, den Versuch zu wagen, die chemische Konstitution eines solchen Cerins aufzuklären.

Zu dem Zwecke stellte ich mir eine grössere Menge des Onocerins dar, indem ich die Ononiswurzel mit 90 %igem Alkohol auskochte und die beim Erkalten der eingedickten Auszüge erhaltene Abscheidung mit 60 %igem Alkohol behandelte, wobei das Onocerin zurückblieb. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol (worin es nur zu gegen 0,25 % löslich ist) unter Beifügung von Tierkohle wurde es in Form mikroskopisch kleiner, farbloser Prismen erhalten. Ebenso schwierig löslich wie in Alkohol ist es auch in Essigäther, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol. Leichter löst es sich in Toluol und reichlich wird es von Amylalkohol und von Terpentinöl aufgenommen. Diese Lösungsmittel eignen sich jedoch nicht sonderlich zum Umkrystallisieren.

Das aus Alkohol oder Essigäther krystallisierte Onocerin schmilzt bei 232° C. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. Beim schwachen Erwärmen schlägt die Farbe in rot und rotbraun um und geht schliesslich in ein schmutziges braun über. Wird die Lösung des Onocerins in Eisessig, worin es sich leicht löst, mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht eine bläulich grüne Zone die bald in gelbbraun übergeht, während die überstehende Eisessiglösung sich rosa färbt. Schüttelt man um und erwärmt, so

nimmt die Mischung eine kirschrote Färbung an. Das Gemisch zeigt eine stark grüne Fluorescenz. Dieselbe tritt besonders schön beim Überschichten mit Äther hervor. Beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses den roten Farbstoff auf, die Fluorescenz verschwindet hierbei nicht. Verdünnt man das Essigsäure-Schwefelsäuregemisch mit Wasser, so verschwindet die rote Farbe.

Unterschichtet man die Chloroformlösung des Onocerins mit Schwefelsäure, so färbt sich diese gelb. Fügt man zu der kalt bereiteten Lösung des Onocerins in konzentrierter Schwefelsäure einen Tropfen Jodwasser, so tritt Carminfärbung auf.

Eine Eisessiglösung von Chromsäure mit der Eisessiglösung des Onocerins versetzt, färbt sich zufolge eintretender Reduktion der Chromsäure beim schwachen Erwärmen grün.

Experimenteller Teil.

I. Formel des Onocerins.

Das aus Alkohol oder Essigäther krystallisierte, bei 100° getrocknete und bei 232° schmelzende Onocerin gab bei der Verbrennung folgende Werte:

1. 0,2405 g Substanz lieferten 0,7069 g CO_2 und 0,2519 g H_2O,
2. 0,2043 g „ „ 0,6014 g CO_2 und 0,2104 g H_2O,
3. 0,2139 g „ „ 0,6259 g CO_2 und 0,2170 g H_2O,
4. 0,1145 g „ „ 0,3360 g CO_2 und 0,1156 g H_2O,

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass in dem Onocerin ein Pflanzenwachs, also ein Ester, vorlag, wurden 5 g des auf obige Weise erhaltenen reinen Onocerins während 3 Stunden am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge gekocht, der Rückstand auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und das Kali durch Ausziehen des Rückstandes mit warmem Wasser entfernt.

Beim Übersättigen des Alkaliauszuges mit verdünnter Salzsäure konnte die Abscheidung einer organischen Säure nicht beobachtet werden. Der Rückstand, nach dem Trockenen aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100—101° getrocknet, schmolz bei 232° und gab bei der Verbrennung folgende Werte:

5. 0,1021 g lieferten 0,3010 g CO_2 und 0,1043 g H_2O,
6. 0,1144 g „ 0,3376 g CO_2 und 0,1171 g H_2O.

In dem Onocerin liegt daher ein Ester nicht vor; die alkoholische Kalilauge hatte verändernd auf das Onocerin nicht eingewirkt, sondern nur kleine Verunreinigungen beseitigt, wofür die besser stimmenden Analysen beweisend sind.

Aus den Analysen

	I	II	III	IV	V	VI
C =	80,16%	80,28%	79,81%	80,03%	80,41%	80,48%
H =	11,64%	11,44%	11,27%	11,22%	11,36%	11,37%

lassen sich die Formeln

$C_{12}H_{20}O$	oder	$C_{13}H_{22}O$
C 80%	=	80,41%
H 11,11%	=	11,34%

berechnen. Meine Analysenresultate stimmen besser auf die zweite Formulierung, und ich werde zeigen, dass die letztere Formel in ihrer Verdoppelung $C_{26}H_{44}O_2$ zutreffend für das Onocerin ist.

2. Acetylverbindung des Onocerins.

Um festzustellen, ob das Onocerin alkoholische Hydroxylgruppen enthält, wurde die Gewinnung einer Acetyl- bezw. Benzoylverbindung versucht. Zu dem Zwecke wurden 2 g Onocerin, 2 g trockenen Natriumacetats und 10 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 160° drei Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, auf einem Thonteller getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Aus konzentrierterer Lösung scheiden sich farblose blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 221—222° ab. Aus verdünnterer Lösung oder aus Alkohol krystallisieren farblose, dünne, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 224°. Wie ich später fand, gelingt die Acetylierung des Onocerins auch leicht, wenn man dasselbe mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler einige Zeit kocht.

Die Analyse des Acetylderivates gab folgende Zahlen:

1. 0,1590 g lieferten 0,4459 g CO_2 und 0,1410 g H_2O,
2. 0,1507 g „ 0,4240 g CO_2 und 0,1413 g H_2O,
3. 0,1539 g „ 0,4317 g CO_2 und 0,1454 g H_2O.

No. 2 und 3 waren aus Alkohol krystallisiert.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{26}H_{42}O_2(CO.CH_3)_2$
C =	76,47%	76,70%	76,49%	76,27%
H =	9,91%	10,41%	10,43%	10,17%

3. Benzoylierung des Onocerins.

Die Benzoylverbindung des Onocerins liess sich weniger gut erhalten. 1 g Onocerin wurden mit 2 g Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge (15% haltend) am Rückflusskühler erwärmt, das Produkt mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es blieb fast reines Onocerin zurück.

Die Benzoylverbindung ist also leicht spaltbar. Es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen:

1 g Onocerin und 3 g Benzoylchlorid werden gemischt und in verschlossenem dickwandigen Gefäss im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Die klare Lösung fluoresciert stark. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, das erstarrte Produkt mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wiederholt ausgewaschen und der Rückstand nach völligem Auswaschen mit Wasser aus 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich ein chlorhaltiges Produkt von keinem scharfen Schmelzpunkt aus. Beim Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser fällt ein unter 100^0 schmelzender chlorhaltiger Körper aus.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, wurde Onocerin mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen und der Überschuss an letzterem durch kalten 80prozentigen Alkohol herausgelöst.

Die Analyse dieser zwischen 175 und 190^0 schmelzenden Benzoylverbindung gab folgende Werte:

0,1305 g lieferten 0,3790 g CO_2 und 0,1084 g H_2O.

		berechnet für $C_{26}H_{42}O_2(CO.C_6H_5)_2$
C =	80 %	80,54 %
H =	9,22 %	8,73 %

4. Bromierung des Onocerins.

Schüttelt man Onocerin mit Bromwasser, so verschwindet alsbald die gelbe Farbe des Broms. Setzt man so viel Bromwasser hinzu, bis die gelbe Farbe auch beim schwachen Anwärmen bestehen bleibt, bringt sodann das Reaktionsprodukt auf ein Filter und wäscht es mit Wasser gut aus, so hinterbleibt ein gelbgefärbtes Pulver, das sich leicht in heissem Alkohol löst, beim Erkalten aber wieder pulverig ausfällt. Schon bei schwachem Erwärmen verliert das Bromderivat wieder Brom. Eine Brombestimmung lieferte daher keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des Körpers.

Um ein konstant zusammengesetztes Präparat zu erlangen, wurde die Acetylverbindung des Onocerins zu bromieren versucht. Zu dem Zwecke wurde Acetyl-Onocerin in Eisessig gelöst und die Lösung in der Kälte so lange mit Brom versetzt, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Das mit Wasser ausgefällte Acetylderivat, welches sich ebenfalls nicht krystallisieren liess, wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Exsiccator getrocknet. Die lufttrockene Substanz schmolz zwischen 140 und 150^0 unter Zersetzung.

Die Brombestimmungen, welche im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure unter Hinzufügung von Silbernitrat ausgeführt wurden, gaben folgende Zahlen:

1. 0,3574 g lieferten 0,3414 g AgBr = 0,1453 g Br = 40,65 % Br,
2. 0,2448 g „ 0,2373 g AgBr = 0,1009 g Br = 41,22 % Br,
3. 0,2182 g „ 0,2093 g AgBr = 0,08907 g Br = 40,82 % Br.

Ob das Brom additionell an die Acetylverbindung gelagert oder substituierend in das Molekül derselben eingetreten ist, lässt sich nach dem Ausfall der Brombestimmung bei dem hochmolekularen Körper nicht entscheiden.

Berechnet für	$C_{26}H_{42}O_2(CO.CH_3)_2Br_4$	$C_{26}H_{38}O_2(CO.CH_3)_2Br_4$
	40,40 % Br	40,61 % Br.

Das Brom ist nur locker an das Onocerin gebunden, denn schon beim Erwärmen über 60° wird Brom abgespalten. Wird das bromierte Acetyl-Onocerin mit 10prozentiger Natriumcarbonatlösung gekocht und im Filtrat das Brom bestimmt, so wurde ein Gehalt von 11,9 % an abgespaltenem Brom festgestellt.

5. Oxydation des Onocerins mit Chromsäuregemisch.

Ein besserer Aufschluss über den chemischen Charakter des Onocerins liess sich auf dem Wege der Oxydation erzielen, die in Eisessiglösung durch Kaliumdichromat bewirkt wurde.

Onocerin wird in der 10fachen Menge Eisessig gelöst und in die auf 60° erwärmte Lösung gepulvertes Kaliumdichromat nach und nach eingetragen, so lange noch eine Einwirkung erfolgt. Beim Eingiessen der dunkelgrün gefärbten Lösung in Wasser scheidet sich ein flockiger weisser Körper aus, der, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Kalilauge behandelt, sich nur teilweise darin löst. Gegen 63 % auf die angewandte Menge Onocerin bezogen, bleiben ungelöst. Der Rückstand löst sich reichlich in 90prozentigem Alkohol und lässt sich daraus in Form schön ausgebildeter Krystallnadeln erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Beifügung von Tierkohle resultieren farblose, bei 186—187° schmelzende Krystalle, deren Analyse folgende Werte gab:

1. 0,2094 g lieferten 0,6263 g CO_2 und 0,2032 g H_2O,
2. 0,1776 g „ 0,5286 g CO_2 „ 0,1682 g H_2O,
3. 0,1821 g „ 0,5428 g CO_2 „ 0,1734 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{26}H_{40}O_2$	$C_{26}H_{42}O_2$
C.	81,09 %	81,17 %	81,29 %	81,25 %	80,83 %
H.	10,78 %	10,53 %	10,57 %	10,41 %	10,88 %

Die erhaltenen Werte stimmen gut zu der Formel $C_{26}\ H_{40}\ O_2$. Infolge der Oxydationswirkung waren also 4 Atome Wasserstoff aus dem Molekül des Onocerins abgespalten worden. Der neu gebildete Körper zeigte die Eigenschaften eines Ketons, denn es liessen sich ein Hydrazon, ein Oxim und ein Semicarbazon desselben gewinnen, und ausserdem wurde der Charakter des Ketons, das ich mit dem Namen Onoketon bezeichne, dadurch festgestellt, dass bei der Weiteroxydation des Körpers Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt gebildet wurden. Das Onoketon giebt ähnliche Farbreaktionen wie das Onocerin. Löst man das Keton in Chloroform und unterschichtet mit conc. Schwefelsäure, so tritt sogleich eine gelbe Zone ein, die sehr bald eine blutrote Färbung annnimmt.

6. Hydrazon des Onoketons.

1 g Onoketon und 2 g Phenylhydrazin werden auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Nach einigen Tagen ist die sirupöse Masse erstarrt. Der Überschuss an Phenylhydrazin wird aus derselben durch Waschen mit Glycerin entfernt, das Glycerin mit Wasser fortgenommen und der Rückstand getrocknet. Er stellt ein gelbliches Pulver dar, das in den gebräuchlichen Lösungmitteln leicht löslich ist, daraus aber krystallisiert nicht gewonnen werden konnte.

Die Analyse gab folgenden Wert:

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}\ H_{40}\ (N{-}NHC_6\ H_5)_2$:
N = 10,01 %	9,93 %

7. Onoketoxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 1 g Onoketon in 100 g absoluten Alkohols gelöst und mit je 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 24stündigem Stehen und häufigerem Umschütteln wurde der Alkohol auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest abgedunstet und das Ketoxim mit Wasser ausgefällt. Es bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, das von den gebräuchlicheren Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird, krystallisiert aber nicht erhalten werden konnte.

Die Analyse des bei 100—101° ausgetrockneten Ketoxims gab folgende Werte:

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{26}\ H_{40}\ (NOH)_2$:
N =	6,58 %	6,60 %	6,76 %.

8. Semicarbazon des Onoketons.

1,2 g Onoketon werden in 50 g absoluten Alkohols gelöst und mit 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,75 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und häufigerem Umschütteln wird

der Alkohol auf dem Wasserbade bis auf gegen 5 g abgedunstet, und der Rückstand sodann in Wasser gegossen. Das ausfallende Semicarbazon wird getrocknet und aus Chloroform krystallisiert, woraus es in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln erhalten wird, die gegen 175° unter Zersetzung schmelzen.

In dem Semicarbazon wurden 9,7 % Stickstoff ermittelt.

Dieses Resultat war überraschend, denn nach Analogie der Bildungsweisen des Hydrazons und des Ketoxims musste erwartet werden, dass sich ein Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{26}H_{40}(N—NH—CO—NH_2)_2 \text{ mit } 16{,}87\,\%\ N$$

bilden würde.

Nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmung konnte aber nur 1 Molekül Onoketon mit 1 Molekül Semicarbazid in Reaktion getreten sein. Eine solche Reaktion hatte entweder ein Kondensationsprodukt von der Konstitution:

$$C_{26}H_{40}O \cdot N—NH—CO—NH_2 \text{ mit } 9{,}52\,\%\ N$$

oder ein solches von der Konstitution:

$$C_{26}H_{40}N—NH—CO—N \text{ mit } 9{,}93\,\%\ N$$

ergeben. Hierüber musste eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung entscheiden.

Die Analyse gab für das Semicarbazon:

0,1396 g lieferten 0,3736 g CO_2 und 0,1292 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{40}O \cdot N—NH \cdot CO \cdot NH_2$:	für $C_{26}H_{40}N—NH \cdot CO \cdot N$:
C: 73 %	73,47 %	76,6 %
H: 10,28 %	9,75 %	9,39 %
N: 9,7 %	9,52 %	9,93 %

Der Ausfall dieser Analysen, welcher somit beweist, dass die Kondensation von 1 Molekül des Ketons mit 1 Molekül Semicarbazid unter Austritt von 1 Molekül Wasser erfolgt, war auch deshalb wichtig, weil hierdurch zugleich festgestellt war, dass die Molekulargrösse des Onocerins bez. des Onoketons nicht $C_{13}H_{22}O$, bez. $C_{13}H_{20}O$, sondern für das Onocerin = $C_{26}H_{44}O_2$, für das Onoketon $C_{26}H_{40}O_2$ formuliert werden muss.

Die Molekulargrösse des Ketons wurde ausserdem noch durch eine Bestimmung nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparat festgestellt.

9. Molekulargrösse des Onoketons.

Die Gefrierpunktserniedrigung wurde mit einer Lösung des Onoketons in Eisessig und mit einer solchen in Benzol ermittelt.

a. Bestimmung in Eisessiglösung. Eine 0,464 prozentige Lösung zeigte 0,045° Erniedrigung.

$$M = C\frac{p}{t} = \frac{38,8 \cdot 0,464}{0,045} = 400$$

b. Bestimmung in Benzollösung. Eine 0,6785 prozentige Lösung zeigte 0,085° Erniedrigung.

$$M = C\frac{p}{t} = \frac{49 \cdot 0,6785}{0,085} = 390$$

Die Molekulargrösse des Onoketons der Formel $C_{26}H_{40}O_2$ beträgt 384.

10. Oxydation des Onoketons.

Bei der Oxydation des Onocerins mit Chromsäuregemisch waren, wie unter 5 mitgeteilt, 63% eines in verdünnter Kalilauge unlöslichen Körpers gebildet worden. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates mit verdünnter Salzsäure schied sich ein flockiger Körper ab, während zugleich sehr deutlich der Geruch nach Buttersäure bemerkbar wurde. Das Auftreten einer niedrig molekularen Fettsäure konnte nur auf eine teilweise geschehene Weiteroxydation des Oxydationsproduktes des Onocerins, welches somit als Keton sich erwies, zurückgeführt werden.

Um diese Verhältnisse weiter aufzuklären, wurde eine Oxydation des Onoketons zunächst in wässeriger Suspension mit Chromsäuregemisch versucht:

5 g Onoketon, 10 g Kaliumdichromat, 200 g Wasser und 10 g Schwefelsäure wurden am Rückflusskühler 48 Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten und hierauf die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Normalkalilauge titriert. Es wurden 2,3 ccm N-KOH zur Sättigung verbraucht. Beim Abdampfen der mit Kalilauge gesättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Rückstand, der mit conc. Schwefelsäure übergossen, den ranzigen Geruch der Buttersäure, daneben den stechenden der Essigsäure zeigt. Mit Aethylalkohol benetzt und mit conc. Schwefelsäure erwärmt macht sich ein deutlicher Geruch nach Buttersäureaethylester bemerkbar. Die kleine Menge der erhaltenen Kaliumsalze gestattete nicht, eine weitere chemische Charakterisierung der Säuren vorzunehmen. Auch die erneuerte, eine ganze Woche fortgesetzte Behandlung des Ketons mit wässeriger Chromsäure lieferte nur geringe Mengen der flüchtigen Fettsäuren. Ebenso wenig führte die Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure zu einem besseren Resultat. Das Keton war also in wässeriger Suspension ausserordentlich schwer spaltbar.

Es wurde deshalb die Weiteroxydation in Eisessiglösung vorgenommen, um die höher molekulare, nicht flüchtige Spaltsäure in grösserer Ausbeute zu gewinnen.

5 g Onoketon wurden in der 10fachen Menge Eisessig gelöst und die im Sieden gehaltene Lösung nach und nach mit kleinen Mengen Kaliumdichromatpulver versetzt, so lange noch eine Reduktion der Chromsäure stattfand. Es wurden hierzu gegen 18 g Dichromat verbraucht. Nach 12stündiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, die flockige Ausscheidung auf dem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Der Rückstand ist in verdünnter Kalilauge vollständig löslich und wird daraus durch verdünnte Säuren in weisser flockiger Form wieder abgeschieden. Aus Alkohol krystallisiert — wobei übrigens eine teilweise Esterficierung der Säure beobachtet wurde — schmilzt die Säure zwischen 60 und 70°. Zweifelsohne liegt hier ein Gemisch verschiedener Säuren vor. Ein mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte schliesslich eine bei 73—74° schmelzende Säure, für welche folgende Werte ermittelt wurden:

0,1078 g lieferten 0,3048 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$	$C_{20}H_{38}O_2$	$C_{20}H_{36}O_2$
C = 77,11 %	76,92 %	77,4 %	77,9 %
H = 12,73 %	12,81 %	12,26 %	11,7 %

Bei einer Wiederholung des Oxydationsversuches, der bezweckte, eine grössere Menge der Säure $C_{20}H_{38}O_2$, auf welchen Formelausdruck die Analyse am besten stimmte, zu erhalten, konnte diese Säure nicht wieder gefasst werden.

Hingegen wurde bei der Oxydation, besonders wenn diese gleich von Anfang an mit einem Überschuss von Chromsäure bewirkt wurde, in verhältnismässig guter Ausbeute eine zwischen 75 und 80° schmelzende, nicht krystallisierfähige, harzartige Säure erhalten, deren Analyse folgende Werte gab:

1. 0,1633 g lieferten 0,4164 g CO_2 und 0,1248 g H_2O.
2. 0,1553 g „ 0,3924 g CO_2 „ 0,1222 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_5$
C	68,29 %	68,91 %	68,57 %
H	8,34 %	8,74 %	8,57 %

Die mit Kaliumhydroxyd genau neutralisierte Lösung gab Fällungen mit Silbernitrat, Cuprisulfat, Bleiacetat, Baryumnitrat, Magnesiumchlorid. Das Silbersalz bildet getrocknet ein bräunlichgelbes Pulver, für welches ein Schmelzpunkt nicht ermittelt werden

konnte. Oberhalb 130° findet eine starke Bräunung bis Schwärzung statt, und erst später schmilzt die Substanz vollkommen.

0,1877 g Silbersalz, bei 105° getrocknet, hinterliessen beim Veraschen 0,0437 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19} H_{29} O_3 COO Ag$.
Ag 23,28 %	23,63 % Ag.

Die Harzsäure scheint in nahen Beziehungen zur Abietinsäure, bez. Pimarsäure zu stehen. Beim Verbrennen auf dem Platinblech entwickelt sie einen deutlichen Geruch nach verbrennendem Colophonium.

Zusammenstellung der Resultate.

Der neben dem Glykosid Ononin und anderen Körpern in der Wurzel von *Ononis spinosa L.* vorkommende, von Hlasiwetz mit dem Namen Onocerin bezeichnete Körper ist ein zweisäuriger sekundärer Alkohol der Zusammensetzung $C_{26} H_{44} O_2$, bez. $C_{26} H_{42} (OH)_2$ vom Schmelzpunkt 232°. Er liefert ein Diacetyl- und Dibenzoylderivat. Es empfiehlt sich, den Namen Onocerin, mit welchem man den Begriff einer Wachsart, bez. eines Esters verbinden könnte, durch die Bezeichnung Onocol zu ersetzen, welche die Alkoholnatur des Körpers darthut.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch geht das Onocol in ein gut krystallisierendes, bei 186—187° schmelzendes Diketon, das Onoketon, von der Zusammensetzung $C_{26} H_{40} O_2$, über. Der Ketoncharakter dieser Verbindung liess sich durch das Hydrazon der Formel $C_{26} H_{40} (N—NHC_6 H_5)_2$, durch das Ketoxim $C_{26} H_{40} (NOH)_2$ und das Semicarbazon $C_{26} H_{40} ON—NH—CO—NH_2$ erweisen.

Die Weiteroxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch verläuft je nach der hierbei beobachteten Temperatur, je nach der Menge des zur Oxydation verwendeten Oxydationskörpers und der Zeitdauer der Einwirkung verschieden. Als Oxydationsprodukte wurden Buttersäure, Essigsäure, eine Säure der Zusammensetzung $C_{20} H_{38} O_2$ und eine einbasische Harzsäure der Zusammensetzung $C_{20} H_{30} O_5$ beobachtet. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese Oxydationsprodukte sauren Charakters nicht die einzigen sind, die entstehen können, sondern dass je nach den Versuchsbedingungen eine Reihe anderer Säuren erhalten werden. Zweifelsohne liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie neuerdings Mauthner und Suida[1]) bei der Oxydation eines anderen hochmolekularen Alkohols, des Cholesterins, festgestellt haben.

Mangel an Material hindert mich leider, durch stufenweise fortschreitende Oxydation des Onoketons mit Chromsäure, bez. Kalium-

[1]) Monatshefte für Chemie 1896. XVII. Bd. I. Heft und VIII. Heft.

permanganat diese Verhältnisse näher aufzuklären. Die Oxydation des Onoketons wird sich vermutlich im Sinne folgenden Bildes vollziehen:

$$\begin{array}{r|r|l} C_{19}H_{29}\cdot CO & CH_2\cdot CO & CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\ OH & OH & O\ OH \end{array}$$

Dass ein Acetylrest sich nicht am Ende der Ketonkette befindet, scheint daraus hervorzugehen, dass der Körper, mit alkalischer Bromlauge behandelt, Bromoform nicht abspaltet. Zwar wäre bei der vorstehend angenommenen Konstitution daran zu denken, dass ein solcher Körper bei der Einwirkung metallischen Natriums in eine Natriumverbindung übergehen müsste, was jedoch nicht geschieht. Metallisches Natrium ist auf eine völlig alkohol- und wasserfreie Lösung von Onoketon in Äther ohne Einwirkung. Hiernach wäre es wahrscheinlicher, dass die beiden CO-Gruppen in grösserer Entfernung von einander sich befänden, als in obigem Bilde angenommen ist, wodurch der acidierende Einfluss auf die benachbarte CH_2 Gruppe aufgehoben ist.

Die eigentümlichen Farbreaktionen, die sowohl das Onocol, wie das Onoketon und auch die durch Oxydation daraus entstandene Harzsäure geben, verweisen den sekundären Alkohol Onocol — ganz abgesehen davon, dass seine Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_2$ von der des Cholesterins $C_{26}H_{44}O$ (nach Reinitzer $C_{27}H_{46}O$) sich nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet — in die Reihe der Phytosterine. Vergl. die folgende Abhandlung!

II. Über Phytosterine.

Der Name „Phytosterin“ ist von O. Hesse[1]) für das pflanzliche Cholesterin in die Litteratur eingeführt worden, während G. M. R. Beneke (Marburg)[2]) in Erbsen zuerst pflanzliches Cholesterin auffand, das mit dem tierischen Cholesterin die gleiche Zusammensetzung hat, aber durch einen niedrigeren Schmelzpunkt von diesem verschieden ist. Bei der weiteren Untersuchung einer grossen Reihe von Pflanzen hat sich herausgestellt, dass das Phytosterin eine allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich besitzt und sich überall und gerade da findet, wo, wie Beneke sich bereits im Jahre 1862 ausdrückt, „der Lebensprozess und die Entwickelung der organischen Formen ihre reichste Entfaltung erfahren.“ So wiesen E. Schulze

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1878, Bd. 192, S. 175.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 1862, Bd. 122, S. 249.

und J. Barbieri[1]) Phytosterin (Verfasser nennen es Caulosterin) in reichlicher Menge in den Keimlingen und den jungen grünen Pflänzchen von Lupinus luteus nach. Phytosterin ist, wie neuerdings A. Hilger und M. Wallerstein[2]) gefunden haben, in besonders reichlicher Menge in den Gerstenkeimen enthalten.

Phytosterin wurde ferner nachgewiesen von O. Hesse[3]) in den Calabarbohnen, von Paschkis[4]) in den Samen der Herbstzeitlose, von Arnaud[5]) in den Carotten. Auch sollen die Krystalle, welche nach Reinke[6]) in dem sogen. Xantophyll enthalten sind und dessen krytallinisches Aussehen bedingen, Phytosterin sein. Tschirch[7]) hat bei der Darstellung von Xantophyll aus reinem Gras (Poa, Agrostis u. a.) dieses Phytosterin vom Schm. 138,5^0 (uncorrig.) abgeschieden.

H. Kunz-Krause-Lausanne hat, wie ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung desselben verdanke, aus Belladonnablättern Phytosterin isoliert, worüber er demnächst berichten wird. Tschirch schliesst sich in der citierten Abhandlung der bereits von Beneke geäusserten Ansicht an, dass diese Phytosterine ganz allgemein verbreitete Bestandteile der pflanzlichen Zelle sind.

Nach Hoppe-Seyler[8]) ist das Cholesterin, bez. Phytosterin bei der Entwickelung der Zellen wahrscheinlich nicht thätig, sondern als eines der bei dem allgemeinen Lebenspross der Zellen resultierendes Spaltungsprodukt anzusehen. Hilger und Wallerstein[9]) erklären die Vermehrung des Cholesterins bei der Keimung durch die Annahme, dass bei dem Oxydationsvorgange der Keimung ein Teil der Fettsäuren zu Kohlensäure oxydiert wird, während gleichzeitig ein anderer Teil zu Cholesterin reduciert wird. Ob diese Deutung die richtige ist, diese in pflanzenphysiologischer Hinsicht ausserordentlich wichtige Frage lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1882, Bd. 25, S. 172.

2) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. München 1896. III. Jahrgang, Heft 12 S. 372.

3) Ann. Chem. Pharm. 192, 175.

4) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 8, 356.

5) Compt. rend. 102, 1319.

6) Chem. Centralbl. 1885, S. 842.

7) Versammlung der Ges. d. Naturforscher und Ärzte in Wien 1894. Verhandlungen: Abteilung f. physiologische und medicin. Chemie, S. 383.

8) Physiolog. Chem., I. Teil, S. 81.

9) loc. cit.

den Fettsäuren und dem Cholesterin besteht; das beweist schon das Vorkommen von Cholesterinen in allen pflanzlichen und tierischen Fetten.

Für das Phytosterin hat O. Hesse[1]) auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{26} H_{44} O$. bez. $C_{26} H_{44} O + H_2 O$ aufgestellt. Auch Tschirch[2]) giebt dem aus Gras isolierten Phytosterin zufolge der Analysenresultate

$$C = 80,88 - 81,06 \%$$
$$H = 12,10 - 12,10 \%$$

die Formel $C_{26} H_{44} O + H_2 O$ (die Formel $C_{24} H_{44} O + H_2 O$ ist wohl ein Druckfehler). Andere Autoren belegen nach Reinitzer[3]), welcher für das wasserfreie tierische Cholesterin die Formel $C_{27} H_{46} O$ aufstellte, auch das Phytosterin mit dieser Formel.

Es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, welche der angegebenen Formeln als die richtigere betrachtet werden muss, ebenso wie es noch unentschieden bleibt, ob die von Tanret aus dem Mutterkorn abgeschiedene und mit dem Namen Ergosterin der Formel $C_{26} H_{40} O + H_2 O$ bezeichnete Substanz identisch oder nur verwandt mit dem Phytosterin ist.

Die Verschiedenheiten der Cholesterine und Phytosterine von zwar gleicher empirischer Formel, aber von abweichendem physikalischen Verhalten (Schmelzpunkt, Drehungsvermögen) lassen sich vielleicht auf Isomerieverhältnisse (Stereoisomerie?) zurückführen. Es wird eine ebenso dankbare, wie schwierige Aufgabe sein, diese Verhältnisse aufzuklären.

Ausser den Phytosterinen von gleicher empirischer Formel giebt es nun aber eine Reihe hochmolekularer Alkohole im Pflanzenreich, die wegen der Übereinstimmung ihrer Farbreaktionen mit denen der Cholesterine, bez. Phytosterine trotz ihrer abweichenden Zusammensetzung dennoch zu der Gruppe der letzteren gerechnet werden.

Hierzu gehören das von O. Hesse[4]) beschriebene Cynanchol, das von demselben[5]) aus Quebrachorinde abgeschiedene Quebrachol, das von O. Hesse[6]) aus Chinarinden isolierte Cupreol ($C_{20} H_{34} O + H_2 O$) und Cinchol (isomer mit dem Cupreol), das Lactucerin bez.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1878, Bd. 192, S. 175.

[2]) loc. cit.

[3]) Monatschr. f. Chemie 9,421-441 durch Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 657.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 192, 182.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 211, 272.

[6]) Ann. Chem. 228, 288-234, 375.

Lactucerol, aus Lactucarium gewonnen und von O. Hesse[1]) und später von G. Kassner[2]) untersucht, der von O. Hesse[3]) aus Cocablättern isolierte Alkohol der Formel $C_{30}H_{50}O$, das aus Bärentraubenblättern abgeschiedene Urson W. H. Gintl's[4]), endlich der Alkohol des Elemiharzes, das Amyrin, über welches O. Hesse[5]) und Vesterberg[6]) gearbeitet haben, und das von Likiernik[7]) aus den Samenschalen von Lupinus luteus gewonnene Lupeol.

Auch das Onocol der Ononiswurzel (siehe die vorhergehende Abhandlung) gehört zufolge seines Alkoholcharakters und seiner Farbreaktionen der Gruppe der Phytosterine an. Ebenso dürften die von A. Tschirch aus verschiedenen Harzen isolierten Harzalkohole zu den Phytosterinen zu rechnen sein. Mit dem aus der Sumatrabenzoë isolierten Alkohol Benzoresinol[8]) konnte ich sowohl die Liebermann'sche wie die Hesse'sche Cholesterinreaktion erhalten. Die Zusammensetzung des von A. Baur[9]) aus Burseraceen-Opoponax isolierten Alkohols Chironol $C_{28}H_{48}O$ deutet ausserdem direkt darauf hin, dass hier ein Homologes des Phytosterins vorliegt.

Zusammenstellung der Farbreaktionen einiger Phytosterine.[10])

a. Liebermann'sche Reaktion.[11])

Ausführung: Reine conc. Schwefelsäure wird in eine kalt gehaltene gesättigte Lösung von Cholesterin (Phytosterin) in Essigsäureanhydrid getropft.

1. Cholesterin (aus Gallensteinen): rosenrot-blau-grün.
2. Phytosterin (aus Baumwollensamenöl): rosenrot-blau-grün.
3. „ (aus Grasblättern): rosenrot-blau-grün.
4. „ (aus Belladonnablättern): rosenrot-blau-grün.

---

1) Ann. Chem. 234, 243-244, 268
2) Ann. Chem. 238, 220
3) Ann. Chem. 271, 180.
4) Monatshefte f. Chemie 14, 255-269.
5) Ann. Chem. Pharm. 192, 179.
6) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 1242—XXIV, 3836
7) Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 2709.
8) F. Lüdy: Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung, Arch. Pharm. 1893, 231, 43.
9) Arch. Pharm. 1895, 233, 209.
10) Die zu den Reaktionen benutzten Körper: Phytosterin aus Grasblättern verdanke ich Herrn A. Tschirch, Phytosterin aus Belladonnablättern Herrn H. Kunz-Krause, β-Amyrin und Cinchol Herrn O. Hesse.
11) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 1804.

5. β-Amyrin: rubinrot, nach längerem Stehen bläulich violett.
6. Cinchol (aus Cinchocerotin): rosenrot-blau-grün.
7. Onocol: bräunlichgelb-rötlichbraun-grün.
8. Onoketon: bräunlichgelb-rötlichbraun.
9. Harzsäure aus dem Onoketon: bräunlichgelb-rotbraun.
10. Abietinsäure: rosenrot-blau-grün-braun.
11. Benzoresinol: rosenrot-blau-grün.

b. Hesse's Reaktion.[1])

Ausführung: Einige Centigramme Cholesterin (Phytosterin) werden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 geschüttelt. Die Chloroformlösung färbt sich blutrot.

1. Cholesterin: blutrot.
2. Phytosterin (aus Grasblättern): blutrot.
3. β-Amyrin: bleibt gelblich.
4. Cinchol: blutrot.
5. Onocol: gelblich, dann rötlichbraun, ähnlich dem β-Amyrin.
6. Onoketon: blutrot.
7. Abietinsäure: blutrot.
8. Benzoresinol: blutrot.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die eigentümlichen Cholesterinfarbreaktionen nicht durch den Alkoholcharakter dieser Körperklasse bedingt sind. Auch das aus dem Onocol durch Oxydation hervorgegangene Onoketon giebt ebenso wie die Harzsäuren, z. B. Abietinsäure und Säure aus dem Onoketon erhalten, Cholesterinfarbreaktionen. Diese scheinen einem ungesättigten Atomcomplex anzugehören, der bei der Oxydation der Alkohole zu einem Keton oder zu einer Säure unangegriffen bleibt oder nur unwesentlich verändert wird, und welcher bei allen Phytosterinen vielleicht eine ähnliche Konstitution besitzt. Erst wenn diese Verhältnisse weiter aufgeklärt sein werden, wird man den Begriff Phytosterin bez. Cholesterin enger umgrenzen können. Vorderhand empfiehlt sich die Bezeichnung Phytosterine auf alle diejenigen hochmolekularen ungesättigten Alkohole des Pflanzenreiches zu beziehen, welche dem Cholesterin gleiche oder ähnliche Farbreaktionen geben, und deren Entstehungsweise gleichartige physiologische Vorgänge des Pflanzenorganismus zur Grundlage hat.

---

[1]) Ann. Chem. 211, 283.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

67. Über die Bestandteile des schwarzen und des weissen Senfsamens.

Von Dr. J. Gadamer.

(Eingegangen den 20. XII. 1896.)

Zu denjenigen Drogen, die sich seit dem Altertum stets einer unveränderten Beliebtheit, sei es als Arzneimittel, sei es als Gewürz, erfreut haben, gehört zweifellos der Samen des schwarzen und des weissen Senfes. Es wird daher nicht wunderbar erscheinen, dass sich die Chemiker, nachdem einmal Wege zur Isolierung und Untersuchung der wirksamen Bestandteile der Drogen angebahnt waren, ihr Augenmerk auch auf die Samenkörner von *Brassica nigra* und *Sinapis alba* lenkten und zu ermitteln suchten, welche Zusammensetzung dem scharfen Princip derselben zukommt, und in welcher Verbindungsform es im Samen existiert.

Als wirksames Prinzip des schwarzen Senfes wurde um 1730 von Hermann Boerhave in Leiden das ätherische Senföl erkannt und dargestellt. Den Schwefelgehalt desselben ermittelte Thibierge 1819. Von Boutron und Robiquet[1]) wie auch von Fauré[2]) wurde jedoch nachgewiesen, dass das Senföl nicht als solches in dem schwarzen Senf vorkommt, sondern dass es sich erst bei Zutritt von Wasser allmählich bildet. Sie ermittelten ferner die Ursachen, welche die Bildung von Senföl überhaupt verhindern.

Boutron und Fremy[3]) stellten dann aus dem schwarzen Senfsamen einen Eiweisskörper dar, dessen wässerige Lösung mit Alkohol ausgekochtem schwarzen Senf, der für sich mit Wasser kein Senföl mehr zu bilden imstande ist, zugesetzt, eine Entwicklung von Senföl hervorrief. Diese Thatsache brachte sowohl diese Forscher wie auch Bussy[4]) auf den Gedanken, dass das Senföl im Senfsamen in Form eines Glucosides existieren möchte, welches, ähnlich wie das Amygdalin durch Emulsin in Bittermandelöl und Zucker, unter dem Einfluss des eiweissartigen Fermentes in Senföl und andere Körper zerfällt. Diese Vermutung wurde durch die Versuche völlig bestätigt. Bussy gelang es, aus dem schwarzen Senf eine krystallisierbare

---

[1]) Journal pharm. XVII, 294.
[2]) Ebend. XVII, 299 und XXI, 464.
[3]) Journ. pharm. XXVI, 48, 112. — Annalen XXXIV, 230.
[4]) Journ. pharm. XXVI, 39. — Annalen XXXIV, 223.

Verbindung darzustellen, welche mit dem oben erwähnten Eiweisskörper und Wasser zusammengebracht Senföl entwickelte. Dieselbe ist nach Bussy eine an Kalium gebundene Säure und erhielt von ihm den Namen Myronsäure, während er dem fermentartigen Eiweisskörper den Namen Myrosin, zulegte. Im Widerspruch zu diesen bestimmten Angaben Bussys stehen die von Simon[1], Lepage[2]) und Thielau[3]), welchen es nicht gelungen war aus dem Senfsamen einen Körper zu isolieren, der in seinen Eigenschaften dem myronsauren Kali Bussys entsprochen hätte. Erst Ludwig und Lange[4]) bestätigten die Angaben Bussys, an die sich dann die ausführlichen Arbeiten Will und Körners[5]) anreihten. Die Resultate, welche diese beiden Forscher erhielten, sind im wesentlichen heute noch massgebend, da sich mit Ausnahme von Birkenwald[6]) niemand mehr mit dem Gegenstand befasst hat. Es seien daher in Kürze die Ergebnisse der bisher vorliegenden Untersuchungen zusammengefasst.

Das wirksame Prinzip ist in Form eines Glucosides im schwarzen Senf vorhanden, welches unter dem Einfluss von Myrosin in Senföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat zerfällt. Demselben kommt die Formel $C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$ zu. Die Spaltung durch das Ferment findet, abweichend von den anderen Glucosiden, ohne Aufnahme von Wasser statt.

Das myronsaure Kalium oder Sinigrin ist das Kaliumsalz einer nicht sehr beständigen Säure, welche durch Weinsäure abgespalten werden kann und mit Basen zum Teil krystallisierbare Salze zu liefern imstande ist.

Die beiden Schwefelatome sind verschiedenen Charakters. Eins ist in Form von Schwefelsäure vorhanden und kann durch Baryumhydroxyd als Baryumsulfat abgespalten werden, und zwar bei Anwendung eines Überschusses von Baryumhydroxyd, ohne dass gleichzeitig Senföl und Zucker abgespalten würden. Das andere ist organisch gebunden und dient bei der Spaltung mit Myrosin zur Bildung von Senföl.

Durch Silbernitrat findet eine Abspaltung von Traubenzucker, Kaliumnitrat und Salpetersäure statt, während gleichzeitig eine unlösliche Silberverbindung ensteht, welche die Elemente des Senföls und des neutralen Silbersulfats enthält. Dieses Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von etwas Senföl, Schwefelsilber und schwefelsaurem Silber, vielleicht auch von Cyanallyl.

Chlorbaryum verursacht ebenfalls Entwicklung von Senföl, nicht aber Salzsäure. Diese verursacht Bildung von Chlorsilber; das Filtrat davon enthält Schwefelsäure und giebt keine Blausäurereaktion.

Bei der Spaltung mit Myrosin bildet sich neben Senföl, Zucker und Kaliumbisulfat auch freier Schwefel und Allylcyanid. Letztere Verbindung

---

1) Pogg. Annalen LI, 383.
2) Journ. chim. méd. XXII, 171.
3) Wittsteins Vierteljahrsschrift für praktische Pharm. VII, 161.
4) Zeitschr. f. Pharmacie III, 430, 577.
5) Ann. 125, 257 ff.
6) Chem. Centralblatt 91, I, 267.

entsteht auch beim Behandeln obiger Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff neben Schwefel in quantitativer Ausbeute. Das Allylcyanid giebt mit Kalilauge Ammoniak und Crotonsäure.

Der abgespaltene Zucker ist r-Dextrose, wie durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen nachgewiesen ist.

Was nun die Konstitution des Sinigrins betrifft, so sind Will und Körner der Ansicht, dass in der Verbindung eine eigenartige Beweglichkeit der Bestandteile (Gruppen) angenommen werden müsse, da je nach der Behandlung entweder jede Gruppe für sich auftrete oder nur der Zucker (durch Schwermetallsalze) oder nur Schwefelsäure (durch Baryumhydroxyd) abgespalten werde.

Gegen die Ansicht Will und Körners, dass die Spaltung des Sinigrins mit Myrosin ohne Aufnahme von Wasser stattfände, wendet sich Birkenwald[1]), der bei einer vergleichenden Untersuchung über die Glucoside von Brassica nigra und juncea nachgewiesen haben will, dass die Will-Körner'sche Formel ein Molecül Krystallwasser in sich schliesse. Jedoch ist es ihm nicht gelungen, ein Mol. Wasser der Verbindung zu entziehen, sondern nur 2,43 resp. 3,32 %, während 4,34 % berechnet sind. Seiner Annahme, dass durch längeres Trocknen der Verbindung alles Wasser entzogen werden könne, steht kein thatsächlicher Beweis zur Seite; eben so wenig hat Birkenwald nachgewiesen, dass seine bei 100° getrockneten Präparate auch wirklich unzersetztes, wasserfreies Sinigrin waren. Unter diesen Umständen musste es von Interesse sein, seine Angaben näher zu prüfen und andrerseits die Untersuchungen von Will und Körner weiter zu verfolgen, um einen besseren Einblick in die Natur dieses interessanten Körpers zu gewinnen. Auch lassen die Angaben Will und Körners jeden quantitativen Nachweis der Spaltungsprodukte vermissen, während doch gerade diese Bestimmungen von besonderem Wert für die Kenntnis des Sinigrins erscheinen müssen. Aus diesem Grunde habe ich es auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Geheimrat E. Schmidt unternommen, das Sinigrin nochmals einer kritischen Untersuchung zu unterziehen. Die Umstände ergaben dann von selbst, dass es auch wünschenswert erscheinen musste, das entsprechende Glucosid aus dem weissen Senf, das Sinalbin, welches von Will und Laubenheimer[2]) studiert wurde, in den Kreis der Untersuchungen mit einzuziehen, desgl. auch dessen Spaltungsprodukt das Sinapin und die Sinapinsäure.

---

[1]) Chem. Centralblatt 91, I, 267.

[2]) Annal. 199, 150 ff.

Sinigrin, das Glucosid des schwarzen Senfs.

(Myronsaures Kalium).

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Sinigrin diente grob gepulverter schwarzer Senfsamen, welcher von Caesar und Loretz in Halle a. Saale bezogen und von dieser Firma als bester holländischer Senfsamen 1894- und 95er Ernte bezeichnet wurde. Im grossen und ganzen wurde das von Will und Körner[1]) angegebene Darstellungsverfahren beibehalten. Die dabei erzielte Ausbeute an reinem Glucosid entsprach den Angaben dieser Forscher, nämlich 0,6 %. Eine Senfölbestimmung lehrte jedoch, dass der Gehalt an Sinigrin ein bedeutend höherer sein musste, nämlich 3¾ % in dem 94er Samen, ca. 3 % in dem 95er Ernte. Es stand daher zu erwarten, dass durch zweckmässige Modifikation der Darstellungsweise eine höhere Ausbeute erzielt werden würde. Am geeignetsten hat sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren erwiesen.

Durch Auspressen oder Ausziehen mit Benzin entölter Senfsamen oder auch nicht entölter Senfsamen — für die Ausbeute macht dies keinen wesentlichen Unterschied; das vorherige Entölen hat nur den Vorzug der Bequemlichkeit — wird mit dem anderthalbfachen Gewicht 85—90 % Alkohols zweimal in einem gläsernen Kolben ausgekocht und jedesmal scharf abgepresst. Dadurch werden die harzigen Extraktivstoffe entfernt, während nur ein Teil Sinigrin mit in Lösung geht. Der alkoholische Auszug reagiert stark sauer, enthält aber keine Rhodanverbindungen, wie sein Verhalten gegen Eisenchlorid lehrt. Mit Wismutjodidjodkalium giebt er dagegen einen reichlichen Niederschlag, eine Reaktion, die somit auf einen Gehalt an organischen Basen hinweist. Wie sich später herausstellte, bestanden letztere aus Sinapin und höchstwahrscheinlich Cholin. Die getrockneten und wieder zerriebenen Presskuchen werden alsdann 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kalten, destillierten Wassers maceriert, die Flüssigkeit abgepresst, und der Rückstand nochmals zwei Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die vereinigten, sauer reagierenden Auszüge werden alsdann unter Zusatz von einigen Gramm Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaktion im Vakuum bis zum dünnen Sirup eingedampft. Derselbe ist hellbraun, während er beim Eindampfen unter gewöhnlichem Drucke eine dunkelbraune Farbe annimmt. Dieses wässerige Extrakt enthält das Sinigrin und die schleimigen Substanzen des Senfsamens. Von letzteren wird es durch zweimaliges Auskochen mit 85—90 prozentigem Alkohol getrennt, wobei vorzugsweise nur das Glucosid in Lösung geht, während die schleimigen Stoffe als kautschukartige Masse zurückbleiben. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 stündigem Stehen filtriert und im Vakuum zu einem dünnen Sirup eingedampft. Je nachdem die harzigen Bestandteile beim ersten Auskochen mit Alkohol mehr oder weniger entfernt sind, kann dann verschieden verfahren werden. Entweder lässt man den Sirup in flachen Schalen stehen, wobei allmählich die gesamte Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, oder man kocht ihn mit 94 prozentigem Alkohol aus, wobei das Sinigrin in Lösung

[1]) Annal. 125, 260 ff.

geht und nach dem Erkalten fast rein auskrystallisiert, während ein alkoholunlösliches Harz zurückbleibt. Das letztere Verfahren ist namentlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, möglichst schnell ein reines Präparat zu erhalten. Die nach der ersten Methode erhaltene Krystallmasse wird abgesogen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zeigt, dass sie zum Teil aus Kaliumsulfat besteht, welches ungelöst zurückbleibt. Dabei erhält man jedoch nie ein vollständig ungefärbtes Präparat, stets behält es einen schwach gelbbraunen Schein. Rein weissgefärbte Krystalle werden durch Auflösen in Wasser und Kochen mit etwas Tierkohle erzielt. Der dabei auftretende Geruch nach Senföl und Schwefel weist jedoch darauf hin, dass die Tierkohle zum Teil zersetzend auf das Glucosid einwirkt. In der That enthält das farblose Filtrat nicht unbeträchtliche Mengen von Kaliumsulfat. Es ist daher nötig, das Sinigrin alsdann noch so oft aus Alkohol umzukrystallisieren, bis eine grössere Probe auf Zusatz von $BaCl_2$ auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaktion mehr liefert. Da jedoch für die meisten Zwecke ein schwachgefärbtes Präparat genügt, das Behandeln mit Tierkohle aber die Ausbeute wesentlich herabdrückt, so ist für die meisten der nachstehenden Untersuchungen nur das durch Umkrystallisation gereinigte Sinigrin benutzt worden. Die Ausbeute betrug 1,3 % an reinem Glucosid. Eine höhere Ausbeute dürfte sich kaum erzielen lassen. Denn so wenig rationell das Darstellungsverfahren erscheinen mag, da bei dem erstmaligen Auskochen mit Alkohol eine ziemlich grosse Menge Sinigrin verloren geht, so muss doch an letzterem festgehalten werden, da diese alkoholischen Extraktivstoffe die Krystallisation des Glucosides verhindern würden. Es wurde versucht, diesem Extrakt durch Dialyse das Sinigrin zu entziehen, doch ohne praktischen Erfolg, da hierbei Schimmelbildung und vollständige Zersetzung eintrat.

Eigenschaften. Das Sinigrin krystallisiert in glänzend weissen, leicht zerreiblichen, derben Nadeln, deren Schm. P. bei 126-127° liegt. In Wasser ist es leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung ist, entgegen den Angaben von Will und Körner[1]) optisch aktiv, und zwar dreht sie den polarisierten Lichtstrahl nach links. Wenn $p = 4{,}396$, $l = 2{,}2$, $d = 1{,}0193$ ist, so ist $[\alpha]_D = -15^0 13'$ bis $15^0 43'$. Das Drehungsvermögen ist anscheinend bedingt durch das Radikal des Traubenzuckers, welches im Sinigrin enthalten ist. Für diese Annahme spricht unter anderem auch der Umstand, dass dem offenbar analog zusammengesetzten Sinalbin ebenfalls ein Drehungsvermögen nach links zukommt, welches dem des Sinigrins vollständig entspricht, wenn man den Prozentgehalt an Dextrose der Berechnung zu Grunde legt. Bemerkenswert erscheint, dass auch das Sinigrin, wie die

1) Annal. 125, 262.

meisten Glucoside, eine optische Aktivität besitzt, die der der Dextrose entgegengesetzt ist. Da nun das Drehungsvermögen letzterer auf dem Vorhandensein von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen beruht, von denen drei den Typus der Rechtsweinsäure, eines aber den der Linksweinsäure besitzt, so könnte das eigentümliche Verhalten der Glucoside vielleicht darauf hindeuten, dass in ihnen die Hydroxylgruppe des letzteren ätherifiziert ist.

Die chemische Zusammensetzung des Sinigrins wurde übereinstimmend mit Will und Körner gefunden. Dasselbe gab weder über Schwefelsäure noch bei 100° etwas an Gewicht ab. Es schien sich also die Angabe von Will und Körner entgegen der Birkenwald's zu bestätigen.

1) 0,4148 g gaben im Bleichromatrohr verbrannt 0,4376 g CO_2 und 0,1613 g H_2O.

2) 0,2298 g gaben nach Carius auf 180° erhitzt 0,2498 g $BaSO_4$.

3) 0,3075 g gaben nach Carius fünf Stunden auf 220° erhitzt 0,3429 g $BaSO^4$.

4) 0,497 g hinterliessen beim vorsichtigen Glühen 0,1022 g K_2SO_4, welches sofort rein ohne beigemengtes Bisulfat war, wie die folgende Analyse lehrt.

5) 0,2762 g hinterliessen 0,0583 g K^2SO^4, welches nach Zusatz einiger Körnchen Ammoniumcarbonat bis zum konstanten Gewicht geglüht sich nur auf 0,0575 verminderte.

Gefunden:	I	II	III	IV	V	Berechnet für: $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$
C	28,77	—	—	—	—	28,90
H	4,32	—	—	—	—	4,34
S	—	14,93	15,32	—	—	15,42
K	—	—	—	9,22	9,46 resp. 9,33	9,43

Somit schien die Ausnahmestellung des Sinigrins unter den Glucosiden Bestätigung gefunden zu haben. Die Angaben Birkenwalds, der bei 100° 2,43 resp. 3,32 % Wasser durch vierstündiges Trocknen eliminiert haben will, wiesen jedoch auf die Möglichkeit hin, dass dem Sinigrin durch Trocknen bei höherer Temperatur doch noch ein Molekül Wasser entzogen werden konnte. Geleitet von diesen Erwägungen, wurden nach dieser Richtung noch zahlreiche Versuche unternommen. Beim Trocknen bei einer Temperatur von 105-110° nahm das Sinigrin bedeutend an Gewicht ab. Gleichzeitig trat aber eine so weit greifende Zersetzung ein, dass von einer Wasserabgabe unbeschadet der sonstigen Zusammensetzung des Moleküls, nicht die Rede sein konnte, wenn auch der Gewichtsverlust nach dreistündigem

Trocknen annähernd dem eines Moleküls Wasser entsprach. 0,5056 g verloren dabei 0,0250 g = 4,94 %, berechnet 4,34 %. Aber nach weiterem dreistündigem Trocknen bei derselben Temperatur betrug der Gewichtsverlust bereits 0,0512 g = 10,52 %. Gleichzeitig hatte das Sinigrin eine dunkelbraune Farbe und unangenehmen Schwefelgeruch angenommen, war zusammengeschmolzen unter Aufblähen und gab eine intensive Schwefelsäurereaktion, hingegen kaum noch eine Spur Senföl beim Behandeln mit Myrosin.

Der Versuch wurde darauf in der Weise wiederholt, dass ein abgewogenes Quantum in einem Hans Meyer'schen Vakuumtrockenröhrchen im Dampftrockenschrank (bei ca. 90°) anhaltend getrocknet wurde. Jedoch war hier der Gewichtsverlust nach 72stündigem Trocknen ein sehr geringer. 0,5175 g verloren dabei 0,0045 g Wasser = 0,87 %. Das Präparat hatte sich dabei wenig verändert, gab aber ebenfalls schon eine geringe Schwefelsäurereaktion. Hingegen verlor das Sinigrin bei einer Temperatur von 108,5° (siedende konzent. Kochsalzlösung) bei gleichzeitiger Anwendung des Vakuums mit ziemlicher Leichtigkeit ein Molekül Wasser.

Der Gewichtsverlust von 0,3223 g betrug nach 21stündigem Erhitzen, nach welcher Zeit eine wesentliche Gewichtsabnahme nicht mehr konstatiert werden konnte, 0,0148 g = 4,59 %, 0,9897 g in derselben Weise behandelt, verloren in 19 Stunden 0,0460 g Wasser.

	Gefunden: I	II	Berechnet für 1. Mol.
Wasser	4,59	4,71	4,34 %

Doch wiesen derartig getrocknete Präparate ebenfalls bereits die Zeichen tiefer greifender Zersetzung auf. Die rein weisse Farbe war in hellbraun übergegangen, und seine wässerige Lösung gab mit Chlorbaryum eine nicht unbeträchtliche Schwefelsäurereaktion. Trotzdem war die Zusammensetzung, welche durch eine Elementaranalyse ermittelt wurde, eine auf ein wasserfreies Sinigrin sehr gut passende:

0,3549 g gaben im Bleichromatrohr verbrannt 0,3937 g CO_2 und 0,1328 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{16}NKS_2O_9$:
C	30,26	30,23
H	4,16	4,03

Eine davon gleichfalls ausgeführte Senfölbestimmung gab ungenügende Resultate, da die Einwirkungsdauer des Myrosins zu kurz bemessen war.

Das Ergebnis dieser Versuche kann daher noch nicht völlig einwandfrei genannt werden. Es musste erstrebt werden, ein möglichst unzersetztes Sinigrin zu erhalten, und dessen normale Zusammen-

setzung durch Elementaranalyse und Senfölbestimmung zu beweisen. Dieses Ziel wurde im Wesentlichen erreicht, wenn die Temperatur nicht über 98,5° (siedendes Wasser) gesteigert und das Vakuum stets möglichst vollständig erhalten wurde. Nach 47 stündigem Trocknen hatte dabei das Sinigrin ein Mol. Wasser abgegeben. Die Farbe war kaum verändert, auch der Schm. P. war nicht wesentlich von dem des lufttrockenen Präparates verschieden; es begann bei 125° zu sintern und war bei 132° noch nicht ganz geschmolzen. Die wässerige Lösung gab mit Chlorbaryum nur eine geringe Trübung.

1) 0,8844 g verloren 0,0404 g Wasser.

2) Beim 14 tägigen Aufbewahren im Exsiccator über entwässertem Chlorcalcium betrug der Gewichtsverlust nur noch 0,0390 g.

3) 0,347 g des letzteren gaben im Bleichromatrohr verbrannt 0,3822 g CO_2 und 0,1232 g H_2O.

4) 0,4795 g gaben nach dreistündiger Einwirkung von überschüssigem Myrosin 0,103406 g Senföl.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I	II	III	IV		$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$
H_2O	4,57	4,41	—	—	wasserhaltig	4,34
C	—	—	30,04	—	wasserfrei	30,23
H	—	—	3,95	—	wasserfrei	4,03
C_3H_5NCS	—	—	—	21,57	wasserfrei	24,94.

Diese Daten beweisen, dass das untersuchte Präparat aus unzersetztem, wasserfreien Sinigrin bestand. Die Differenz an Senföl zwischen der gefundenen und der berechneten Menge zeigt keinen wesentlichen Unterschied von der bei der Vergärung lufttrockenen Sinigrins erhaltenen. Da ich weiterhin beim Sinalbin, dem Glucoside des weissen Senfs, welches sich nach Will und Laubenheimer in seiner Konstitution und seinem Verhalten ganz dem Sinigrin anschliesst, ganz zweifellos beweisen konnte, dass die Willsche Formel ein Mol. Wasser in sich schliesst, so stehe ich nicht an, dem Sinigrin die Formel

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$$

zuzuschreiben. Die Spaltung des Sinigrins durch das Ferment Myrosin erfolgt demgemäss unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, wodurch auch der den Glucosiden eigentümliche Estercharakter des Sinigrins bewiesen wird.

Spaltung des Sinigrins durch Myrosin.

Durch die Einwirkung von Myrosin und Wasser zerfällt das Sinigrin in Senföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat. Der Reaktions-

verlauf muss nach der modifizierten Molekularformel in folgender Gleichung seinen Ausdruck finden:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Ausserdem entstehen aber gleichzeitig, wie schon Ludwig und Lange beobachteten und von Will und Körner bestätigt wurde, als Nebenprodukt Allylcyanid (Crotonsäurenitril) und freier Schwefel. A. W. v. Hofmann[1]) konstatierte ausserdem im naturellen Senföl einen nie fehlenden Gehalt von Schwefelkohlenstoff, ohne dass darüber Forschungen Aufschluss gegeben hätten, wie die Bildung von CS_2 zu erklären sein dürfte. Das Auftreten der Nebenprodukte musste es von Interesse erscheinen lassen, die Spaltungsprodukte, namentlich das gebildete Senföl quantitativ zu bestimmen und so einen Einblick zu erhalten, wie weit die Nebenprodukte beim Zerfall des Moleküls durch die Gärung mittelst Myrosins beteiligt sind. Dass die Bildung von Cyanallyl und das Auftreten von freiem Schwefel dabei kaum auf die Einwirkung des Fermentes zurückzuführen sein dürfte, haben bereits die Untersuchungen von Will und Körner bewiesen, die in der ihrer Arbeit über das Sinigrin beigegebenen Nachschrift niedergelegt sind. Will weist darin nach, dass die Bildung von Cyanallyl auf den Einfluss des Wassers zurückzuführen sei. Bereits fertig gebildetes Senföl liess beim wiederholten Rektifizieren mit Wasserdämpfen in der Retorte stets eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel zurück, während das Destillat immer reicher an dem spezifisch leichteren, mild ätherisch riechenden Cyanallyl wurde. Es ist daher leicht einzusehen, dass Senföl im Entstehungsmomente dem zersetzenden Einfluss des Wassers in noch höherem Grade unterliegen dürfte, umsomehr als hierbei gleichzeitig das sich bildende Kaliumbisulfat eine schädliche Wirkung auszuüben imstande sein wird. Wenn somit die Ursache des Auftretens dieser Nebenprodukte aufgeklärt erscheint, ist dies für den Schwefelkohlenstoff nicht der Fall. Ursprünglich war ich der Ansicht, dass der Schwefelkohlenstoff vielleicht ein Zersetzungsprodukt irgend eines anderen schwefelhaltigen Körpers, der im Senfsamen enthalten sein konnte, sein möchte. Als ich aber fand, dass auch bei der Vergärung von reinem Sinigrin mit dem nach Will und Laubenheimer[2]) rein dargestellten Myrosin mit Triaethylphosphin[3]) deutlich nachweisbare Mengen von Schwefelkohlenstoff entstanden, sah ich mich gezwungen, diese Ansicht aufzugeben. Auch die nicht unwahrscheinliche Annahme,

[1]) Ber. 1880, 1732.
[2]) Annalen 199, 163.
[3]) Ber. 1880, 1732.

dass der Schwefelkohlenstoff ein Zersetzungsprodukt des Myrosins sein könnte, musste fallen gelassen werden, als sich herausstellte, dass die weiter unten beschriebene Verbindung $C_3H_5NCS \cdot Ag_2SO_4$, ein Einwirkungsprodukt von Silbernitrat auf Sinigrin, bei der Destillation mit Chlornatrium und Wasser ebenfalls, zwar geringe, aber immerhin wahrnehmbare Spuren von Schwefelkohlenstoff lieferte. Derselbe musste also aus dem Senföl selbst herrühren, nur war nicht ohne weiteres einzusehen, wie seine Bildung zustande kommen konnte, da das Senföl nur ein Atom Schwefel enthält. Am naheliegendsten war der Gedanke, dass auch hierbei der Einfluss des Wassers die Ursache des Nebenproduktes sein dürfte. Dem entsprechend wurde fertiges, käufliches Senföl zunächst von seinem Gehalt an Schwefelkohlenstoff durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade im trockenen Kohlensäurestrome befreit. Von der vollständigen Entfernung desselben überzeugte ich mich dadurch, dass frisch bereitete ätherische Triaethylphosphinlösung, welche auf 15 prozentiger Natronlauge schwamm, auch nach einstündigem Durchleiten der aus dem das Senföl enthaltenden Kölbchen entweichenden Dämpfe, auch nicht die geringste Veränderung erfuhr. Das so gereinigte Senföl wurde alsdann eine Stunde lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht und dann von neuem nach Hofmann mit Triaethylphosphinlösung geprüft, ohne dass es jedoch gelungen wäre, die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nachzuweisen. Eine andere zweimal mit Wasserdämpfen destillierte Probe ergab das gleiche negative Resultat. Nunmehr wurde ein anderes Quantum mit etwa der doppelten Menge destillierten Wassers im zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden lang auf 100—105° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ziemlich starker Druck. Die Flüssigkeit liess beim Schütteln Gasblasen aufsteigen, die einen mit Barytwasser benetzten Stab augenblicklich weiss beschlagen liessen. Es hatte sich also Kohlensäureanhydrid gebildet. Bei der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff trat bereits nach wenigen Minuten in der aetherischen Triaethylphosphinlösung eine morgenrote Färbung ein, während sich bei weiterem Durchleiten der Dämpfe reichliche Mengen gut ausgebildeter roter Krystalle von Triaethylphosphin-Schwefelkohlenstoff ausschieden. Somit war durch den Einfluss des Wassers bei 100—105° im Druckrohr eine teilweise Zersetzung des Senföls erfolgt. Die Reaktion dürfte vielleicht nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2\,C_3H_5NCS + 2\,H_2O = 2\,C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2.$$

Es würden also auf zwei Moleküle Senföl zwei Moleküle Wasser eingewirkt haben, während bekanntlich bei 200° auf ein Molekül Senföl zwei Moleküle Wasser unter Bildung von Allylamin, Kohlensäure-

anhydrid und Schwefelwasserstoff reagieren. Auf die nämliche Weise dürfte vielleicht auch die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Darstellung des naturellen Senföls vor sich gehen. Auch hierbei wird man annehmen können, dass das nascierende Senföl, reaktionsfähiger als das fertig gebildete, im Moment des Entstehens eine teilweise Zersetzung im Sinne obiger Gleichung erfahren dürfte. Dieselbe Zersetzung findet auch sehr allmählich bei der Aufbewahrung des fertigen Senföls bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt statt. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass die oben erwähnte zweimal mit Wasserdämpfen destillierte Probe, die sich als frei von Schwefelkohlenstoff gezeigt hatte, nach acht Tagen, während welcher Zeit das Öl mit dem Wasser in Berührung geblieben war, bei erneuter Prüfung geringe aber deutlich wahrnehmbare Mengen von Schwefelkohlenstoff enthielt. Für ausgeschlossen erachte ich es nach diesen Versuchen unter allen Umständen, dass dem Myrosin diese Nebenwirkung zuzuschreiben ist. Diesem kommt lediglich eine vergärende Wirkung im Sinne der eingangs erwähnten Gleichung zu. In folgendem seien die Untersuchungen wiedergegeben, die über den Wirkungswert des Myrosins nach Menge und Zeit und über die mögliche Ausbeute an Senföl angestellt worden sind.

Wirkungswert des Myrosins.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Sinigrins mit einer filtrirten Lösung gereinigten Myrosins, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, nach einiger Zeit entsteht eine Trübung, während gleichzeitig der Geruch nach Senföl auftritt und die vorher neutrale Lösung eine saure Reaktion annimmt. Die Einwirkung des Myrosins ist daher, wie die aller Fermente, keine momentane, sondern eine allmähliche. Sodann durfte man demselben als einem ungeformten Fermente von vornherein nur einen beschränkten Wirkungswert zuschreiben. Die Untersuchung konnte sich daher nur darauf erstrecken, erstens die Zeit zu ermitteln, innerhalb welcher bei Anwesenheit genügender Mengen von Myrosin eine vollständige Vergärung des Sinigrins eintritt und andrerseits den relativen Vergärungsgrad, den bestimmte Mengen von Myrosin herbeizuführen imstande sind. Auf die Temperatur wurde dabei keine Rücksicht genommen, da es sich nur um Erzielung vergleichender Werte handeln konnte. Absolute Werte können deswegen nicht gewonnen werden, weil das Myrosin bei der Reinigung nach Will und Laubenheimer eine teilweise Veränderung erfährt, wie schon die Thatsache zur Genüge beweist, dass gereinigtes Myrosin in Wasser nur noch zum Teil zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit

löslich ist. Das Verfahren, welches ich bei meinen Forschungen einschlug, war in Kürze folgendes: Gleiche Mengen von Sinigrin wurden in weithalsigen Erlenmeyerschen Kölbchen in Wasser gelöst und mit der gleichen Anzahl cc einer nach Will-Laubenheimer bereiteten reinen Myrosinlösung versetzt. Der Grad der Vergärung wurde anfänglich nach der Menge des gebildeten Kaliumbisulfats berechnet, welche auf mafsanalytischem Wege gefunden wurde, wobei ich von der Annahme ausging, dass die Acidität direkt proportional der Vergärung sein würde. Die ermittelten Werte weisen jedoch darauf hin, dass die gefundene Säure unmöglich nur auf das sich bildende Kaliumbisulfat zurückzuführen sein kann, da hierbei Werte bis zu 130 % ermittelt wurden. Die Säure stammt daher zum Teil aus dem angewandten Myrosin her, wobei ich es unentschieden lassen will, ob dieselbe von vornherein in dem Myrosin enthalten und durch Alkohol nicht völlig entfernt werden konnte, oder ob sich bei der Fermentation auch aus dem Myrosin Säure abspaltet. Wenn die bei der Titration gefundenen Werte daher in den Anfangsgliedern der Tabellen nur sehr wenig zuverlässigen Aufschluss über den eingetretenen Grad der Vergärung zu liefern imstande sind, habe ich doch geglaubt, dieselben hier in Kürze anführen zu dürfen, da sie immerhin recht augenscheinlich folgende Thatsachen illustrieren:

1. Die Vergärung ist abhängig von der angewandten Menge Myrosin, ist jedoch nicht direkt proportional derselben, sondern kleine Mengen vermögen relativ grössere Quantitäten Sinigrin zu spalten. (Tab. III.)

2. Die Gärung verläuft in der Hauptsache in der ersten Stunde. Durch das sich bildende Monokaliumsulfat wird noch vorhandenes Myrosin unwirksam gemacht. Nach Abstumpfung der Säure kann das Myrosin weitere Mengen des Sinigrins spalten. (Tab. III.)

3. Bei Anwendung ungenügender Mengen von Myrosin ist der Wirkungswert desselben um so grösser, je öfter das gebildete Monokaliumsulfat neutralisiert wird. (Tab. I. und II.)

4. Auch die nach Neutralisation mit Kalilauge eintretende Nachgärung ist nicht proportional der angewandten Menge Myrosin, sondern kleine Mengen sind relativ wirksamer. (Tab. III.)

Die nachstehenden Tabellen liefern die Beweise zu obigen Sätzen. Sie enthalten die durch Titration gefundenen Vergärungsgrade, wobei 100 einer vollständigen Vergärung gleich gesetzt ist.

Tabelle I.

0,22538 wurden mit 1 cc Myrosinlösung versetzt und nach 1, 2, 3 etc. Stunden mit $\frac{n}{10}$ KOH titriert.

	cc	%	cc	%	cc	%	cc	%
1 Stunde	1,4	25,77	—	—	—	—	—	—
2 Stunden	2,05	37,74	1,7	31,30	—	—	—	—
3 „	2,75	50,63	2,1	38,66	1,9	34,98	—	—
4 „	3,45	63,51	2,35	43,26	2,1	38,66	1,9	34,98
18 „	5,40	99,41	4,30	79,16	3,65	67,30	3,00	55,23
24 „	5,70	104,93	4,50	82,84	4,05	74,56	3,35	61,67
42 „	5,95	109,54	5,00	92,05	5,15	94,79	4,40	81,00

Tabelle II.

0,22538 g Sinigrin wurden mit 2 cc derselben Myrosinlösung versetzt und nach 1, 2, 3 etc. Stunden titriert.

	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1 Stunde	44,18	—	—	—	—	—	—	—	—
2 Stunden	68,12	53,39	—	—	—	—	—	—	—
3 „	88,37	65,36	56,15	—	—	—	—	—	—
4 „	109,54	76,40	61,67	56,15	—	—	—	—	—
5 „	118,74	87,45	66,28	60,75	57,99	—	—	—	—
6 „	122,42	96,65	70,33	65,35	61,67	59,46	—	—	—
7 „	125,11	105,86	75,11	68,12	65,35	63,15	59,83	—	—
8 „	127,03	115,06	79,16	70,88	68,12	64,99	62,59	59,83	—
9 „	127,03	120,58	82,84	73,64	70,88	67,20	64,44	62,04	61,67
24 „	130,71	124,27	114,14	89,29	83,77	81,00	73,64	72,17	73,64

Tabelle III.

0,19073 g wurden mit 1, 2, 3, 4, 5 und 10 cc Myrosinlösung versetzt und nach 1, 2 etc. Stunden titriert.

	1 cc	2 cc	3 cc	4 cc	5 cc	10 cc
1 Stunde . .	17,84	28,72	39,08	48,96	60,84	112,06
2 Stunden . .	30,90	45,14	59,75	73,98	93,57	134,91
3 „ . .	42,97	63,97	79,42	104,36	116,41	—
4½ „ . .	61,38	86,82	104,45	114,24	120,77	—
5¼ „ . .	73,43	100,97	108,80	116,41	122,95	—
8 „ . .	93,02	106,40	112,06	118,59	125,12	—

Setzt man von vornherein die zur Neutralisation des bei vollständiger Vergärung sich bildenden Monokaliumsulfats erforderliche Kalilauge zu, so wird dadurch nicht die Senfölbildung verhindert, wie man nach den Angaben von Will und Körner erwarten könnte, hingegen wohl bei Anwendung eines grösseren Überschusses. Dreimal je 0.22538 g Sinigrin wurden mit 2 cc Myrosinlösung und 5.45 cc $\frac{n}{10}$ KOH versetzt, und das überschüssige Alkali nach 1, 2 und 3 Stunden zurücktitriert. Alle drei Proben rochen stark nach Senföl. In einer vierten, welche mit der doppelten Menge Kalilauge versetzt war, war kein Senföl wahrzunehmen.

No. 1 hatte nach einer Stunde 3,3 cc $\frac{n}{10}$ KOH. No. 2 hatte nach zwei Stunden 5,45 cc $\frac{n}{10}$ KOH saturiert, während in No. 3 bereits eine saure Reaktion eingetreten war, zu deren Neutralisation 0,87 cc $\frac{n}{10}$ KOH erforderlich waren. Die entsprechenden Vergärungsgrade wären 60 75, 100,33 und 116,35.

Zu obigen vier Sätzen würde sich also noch gesellen:

5) Ein zu Anfang gemachter Zusatz von Natronlauge verhindert die Senfölbildung nur dann, wenn derselbe die zur Neutralisation des Monokaliumsulfats erforderliche Menge wesentlich übersteigt.

Die vorstehenden Versuche sind aber noch sehr der Bestätigung bedürftig wegen des Gehaltes des Myrosins an Säure. Vollständig einwandsfreie Resultate konnten daher nur durch die Bestimmung des Senföls selbst gewonnen werden. Zu dem Zwecke war es aber zunächst erforderlich, die Senfölmenge zu bestimmen, welche bei vollständiger Vergärung aus Sinigrin entwickelt wird; denn wie aus dem Eingang dieses Kapitels ersichtlich ist, ist Senföl nicht das einzige Produkt bei der Spaltung von Sinigrin, sondern gleichzeitig werden auch durch den Einfluss des Wassers Allylcyanid und Schwefelkohlenstoff gebildet. Die theoretische Menge Senföl konnte also nie gefunden werden. Die Verhältnisse mussten so gewählt werden, dass man unbedingt von einer vollständigen Vergärung überzeugt sein durfte, d. h. es musste eine reichliche Menge Myrosin zugesetzt und die Einwirkungsdauer so hoch bemessen werden, dass sicher kein unzersetztes Sinigrin mehr vorhanden war. Die Erfahrungen, welche ich bei den vorstehenden Versuchen zu sammeln Gelegenheit hatte, liessen mich als Einwirkungsdauer drei Stunden als reichlich bemessen annehmen. Die zur Bestimmung des Senföls angewandte Methode war zunächst die von Dieterich, die ich dann in folgender, jeden Verlust ausschliessenden Weise modifizierte:

Das Sinigrin wurde in einem Erlenmeyer'schen Kolben, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war, gelöst. Die drei Durchbohrungen fassten ein bis auf den Boden des Gefässes reichendes Dampfeinleitungsrohr, einen mit Siphonverschluss versehenen Scheidetrichter und als Entbindungsrohr ein Stutzer-Obrysches Kugelrohr, welches mit dem Kühlrohr in Verbindung gesetzt wurde. Letzteres tauchte in starke Ammoniakflüssigkeit hinein, zu welcher ein abgemessenes Quantum überschüssiger $\frac{n}{10}$ Silberlösung zugesetzt war. Erst wenn der Apparat vollständig zusammengesetzt und auf Schluss geprüft war, wurde durch den Scheidetrichter die Myrosinlösung zugesetzt. Nach drei Stunden wurden ca. 75-100 ccm Alkohol durch den Scheidetrichter zugegeben und das Senföl mit Wasserdämpfen überdestilliert. Sobald starkes Schäumen auftrat, wurden ca. 75 ccm Alkohol zugelassen. Ein Zusatz von flüssigem Paraffin hat sich als vollständig wertlos erwiesen, da es das Schäumen der lebhaft kochenden Flüssigkeit nicht zu verhindern vermag, hingegen zu etwas niedrigen Daten führt, da das Paraffin anscheinend etwas Senföl löst, welches nur schwer durch Wasserdämpfe demselben wieder entzogen wird. Tritt nach dem zweiten Alkoholzusatz von neuem starkes Schäumen auf, so ist die Destillation zu unterbrechen. Der Rückstand enthält kein Senföl mehr; das Destillat wird zu einem bestimmten Quantum aufgefüllt und nach zwölfstündigem Stehen, um das sich momentan bildende Silbersulfid absetzen zu lassen, durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben filtriert. Ein aliquoter Teil wird mit Salpetersäure angesäuert, und das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanlösung zurücktitriert. Die zur Bildung von Silbersulfid verbrauchte Menge ist alsdann nur auf die Gesamtflüssigkeit zu berechnen und mit dem zehntausendsten Teil des halben Molekulargewichts des Senföls, resp. des Sinigrins zu multiplizieren, um die gebildete Menge Senföl, resp. das in Reaktion getretene Sinigrin zu erhalten. Die Destillation bedarf einer sorgfältigen Überwachung, ist aber in ca. 15 Minuten beendet, so dass dieses Verfahren neben absoluter Genauigkeit noch den Vorzug der Bequemlichkeit und Schnelligkeit besitzt. Ein Verlust an Senföl ist nicht zu befürchten, da die ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Alkohol momentan das Senföl unter Bildung von Silbersulfid zersetzt, während bei dem Dieterich'schen Verfahren sich wohl etwas Senföl verflüchtigen kann, da Ammoniak allein nicht so energisch auf Senföl einwirkt, sondern nur allmählich zur Bildung von Thiosinamin führt. Die nachstehenden Bestimmungen sind nur zum Teil nach dieser Methode ausgeführt, die erst im Laufe der Untersuchungen allmählich ausgearbeitet und vervollkommnet wurde.

Bei der Ausführung habe ich mir ferner die Thatsache nutzbar gemacht, dass durch Abstumpfung des gebildeten Monokaliumsulfats die Einwirkung des Myrosins eine bessere ist. Demnach liefern die nachstehenden Analysen nicht nur ein Bild von der möglichen Senfölausbeute, sondern auch einen interessanten Nachweis dafür, dass das gebildete Monokaliumsulfat nicht ohne Einwirkung auf das Senföl ist. Zur Abstumpfung habe ich verschiedene Mittel benutzt. Es mussten

an dasselbe folgende Anforderungen gestellt werden, wenn es dem Zwecke, die Senfölausbeute zu erhöhen, genügen sollte.

1. Es muss in Wasser vollständig oder nahezu völlig unlöslich sein, damit ein Überschuss nicht schädigend wirkt.

2. Die entstehenden Umsetzungsprodukte dürfen ebenfalls auf Senföl oder Sinigrin nicht reagieren.

Es mussten daher am geeignetsten solche Körper schwach basischen Charakters erscheinen, die an sich unlöslich in Wasser das sich bildende Monokaliumsulfat zu neutralisieren vermochten, ohne zur Bildung einer löslichen basisch wirkenden Verbindung zu führen und dies waren die Carbonate der alkalischen Erden und das Aluminiumhydroxyd. Am zweckmässigsten und bequemsten hat sich das Calciumcarbonat erwiesen. Baryumcarbonat ist deswegen nicht so geeignet, weil es zur Bildung von Kaliumcarbonat führt. Magnesiumcarbonat übt einen direkt schädlichen Einfluss aus; der Destillationsrückstand enthält eine Schwefelverbindung, wie durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung hervorgeht.

Das Myrosin wurde nicht nach Will und Laubenheimer gereinigt, da ein derartiges Präparat nur noch von geringer Wirkung ist, sondern es wurde direkt ein filtrierter wässeriger Auszug aus einer bestimmten Menge weissen Senfs angewandt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass eine derartige Lösung keine flüchtigen Schwefelverbindungen enthielt.

I. 0,4328 g mit Myrosin aus 10 g weissem Senf versetzt, verbrauchten 12,81 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung.

II. je 0,54461 g mit Myrosin aus 10 g weissem Senf versetzt, verbrauchten
  a) ohne Zusatz 19,56 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung
  b) mit Ba CO_3 22,22 „ „ „
  c) mit Mg CO_3 14,84 „ „ „
  d) mit Ca CO_3 24,38 „ „ „

III. je 0,54461 g mit Myrosin aus 20 g weissem Senf versetzt, verbrauchten
  a) ohne Zusatz 22,94 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung
  b) mit $Al_2(OH)_6$ 23,65 „ „ „
  c) mit Ca CO_3 24,03 „ „ „
  d) mit Ba CO_3 22,94 „ „ „

IV. je 0,49581 g mit gereinigtem Myrosin aus 50 g Senfmehl versetzt, verbrauchten
  a) ohne Zusatz 19,56 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung
  b) mit Ca CO_3 21,62 „ „ „

Gefunden: C_3H_5NCS. Berechnet: 23,86%

I.	14,65%			
II.	a.	b.	c.	d.
	17,77%	20,19%	14,84%	22,16%
III.	a.	b.	c.	d.
	20,85%	21,49%	21,84%	20,85%
IV.	a.	b.		
	19,53%	21,58%		

Die Ausbeute bleibt also im günstigsten Falle immer noch um 1,7% hinter der berechneten zurück. Wird die Abstumpfung der Säure unterlassen, so beträgt dieser Verlust im günstigsten Falle sogar 3,01%. Besonders frappant tritt dieser Unterschied zu Tage, wenn die angewandte Myrosinmenge etwas niedrig gegriffen ist, wie in den unter II angeführten Analysen. Hier beträgt die Differenz zwischen Analyse a und d 4,39% oder auf die Ausbeute berechnet nahezu 25%. Der Zusatz von Calciumcarbonat macht dabei den Mangel an Myrosin vollständig wett.

Ebenso gestalten sich die Verhältnisse bei der Anwendung von Natronlauge, wenn man die Neutralisation allmählich vornimmt oder aber auch die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali von vornherein zusetzt.

1. 1,175 g wurden mit Myrosinlösung versetzt und allmählich mit Natronlauge neutralisiert. Es wurden in sechs Stunden 27,6 cc $\frac{n}{10}$ KOH verbraucht, nach weiteren vierzehn Stunden noch 1,8 cc. Nach dem Abdestillieren erforderte der Rückstand nochmals 0,6 cc. Die nach sechs Stunden verbrauchten cc entsprechen 12,10% H_2SO_4, während 11,81% berechnet sind. Das abdestillierte Senföl gab 0,4456 g Ag = 18,28% Senföl.

2. a) 0,22538 g mit 3 cc Myrosinlösung und 6 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge versetzt reagierten nach 5½ Stunden neutral und gaben 0,0536 g Silber = 10,90% Senföl.
   b) dieselbe Menge ebenfalls nach 5½ Stunden destilliert lieferte nur 0,0318 g Silber = 6,47% Senföl.

3. 0,19073 g mit 10 cc Myrosinlösung versetzt und a) allmählich mit $\frac{n}{10}$ KOH neutralisiert gaben 0,0816 g Silber = 19,6% Senföl.
   b) ohne Zusatz lieferten in derselben Zeit 0,0546 g Silber = 13,12% Senföl.

Aus diesen Daten geht unzweifelhaft hervor, dass das sich bildende Monokaliumsulfat von schädigendem Einfluss auf die Senfölbildung ist, weil dasselbe das Myrosin zum grossen Teile durch Coagulation unwirksam macht.

Nunmehr ging ich zu der Bestimmung der Zeit über, welche bei genügendem Myrosinzusatz zur Vergärung des Sinigrins erforderlich

ist; von einem Zusatz alkalischer Natur musste hierbei natürlich abgesehen werden.

Vier Proben von je 0,33716 g Sinigrin wurden mit einem Auszug aus je 30 g weissem Senf versetzt und das gebildete Senföl nach 20, 40, 60 und 80 Minuten abdestilliert und in 25 cc $\frac{n}{10}$ ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen. Nach 20 Minuten wurden 8,26 cc Silberlösung in Schwefelsilber übergeführt = 12,13% Senföl,

nach 40 Minuten	12,52 cc	=	18,39%	„
„ 60 „	13,80 „	=	20,26%	„
„ 80 „	14,28 „	=	20,97%	„

Nach einer Stunde ist also die Gärung im wesentlichen beendigt, sicher aber nach 80 Minuten, denn der Wert 20,97% kommt dem bei dreistündiger Einwirkungsdauer ermittelten (20,85) ausserordentlich nahe. Es bestätigt sich also hiermit die bereits bei der Aciditätsbestimmung in Versuch 3 ausgesprochene Vermutung, dass im allgemeinen eine Stunde zur Beendigung der Reaktion genügt.

Von besonderem Interesse musste es erscheinen, den Wirkungswert des Myrosins in quantitativer Hinsicht zu ermitteln; die durch die Aciditätsbestimmung gefundenen Werte lassen bereits erwarten, dass die Einwirkung nicht proportional der angewendeten Myrosinmenge, sondern dass sie für kleinere Myrosinmengen relativ grösser sein wird. Diese Erwartung hat auch durch die Senfölbestimmungen ihre Bestätigung erfahren.

Je 0,24556 g Sinigrin wurden mit 5, 10, 15, 20 und 25 ccm eines Auszuges aus weissem Senf versetzt und das gebildete Senföl nach einer Stunde abdestilliert und in 25 ccm $\frac{n}{10}$ ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen.

Nr. 1	verbrauchte	3,04 cc	=	6,13%	Senföl.	Berechnet:
„ 2	„	5,392 „	=	10,76%	„	12,25%
„ 3	„	7,2072 „	=	14,67%	„	18,39%
„ 4	„	8,452 „	=	17,04%	„	24,52%
„ 5	„	9,416 „	=	18,98%	„	

während 23,86% berechnet sind oder erfahrungsgemäss 21,00%.

Würde das Myrosin also proportional gewirkt haben, so würde bei Probe 4 und 5 bereits eine vollständige Vergärung eingetreten gewesen sein müssen; es ist aber vielmehr eine ständige Verminderung im relativen Vergärungswert zu konstatieren. Vielleicht ist diese Eigentümlichkeit ebenfalls auf das sich bildende Monokaliumsulfat zurückzuführen, welches einen Teil des Myrosins in eine unwirksame Modification überführt. Dasselbe kann jedoch keine Verbindung von Myrosin mit Schwefelsäure sein, weil dann gerade umgekehrt grössere Mengen Myrosin eine relativ vollständigere Vergärung hätten herbeiführen müssen.

Es drängte sich nunmehr die Frage auf, wie der Zusatz von Alkali bei der Bildung von Senföl im Senfpulver selbst wirken würde. Diese Frage musste von eminent praktischer Bedeutung sein, denn es ist bekannt, dass man zu dem schwarzen Senfsamen zur Erhöhung der Ausbeute an Senföl noch den wässerigen Auszug von weissem Senf zusetzt, da der Samen von Brassica nigra nur verhältnismässig wenig Myrosin enthält. Es musste möglich, sogar wahrscheinlich erscheinen, den Zusatz von weissem Senf durch das bei weitem billigere Calciumcarbonat zu ersetzen. Merkwürdiger Weise jedoch hat diese Erwartung nicht ihre Bestätigung durch das Experiment gefunden. Die ersten dahingehenden Versuche habe ich mit Kalilauge gemacht.

Je 10 g Senfmehl wurden in einem Kolben mit Wasser zu einem dünnen Brei angeschüttelt und mit einem Uhrglas bedeckt 6 Stunden lang stehen gelassen. Die eine Probe wurde von Zeit zu Zeit vorsichtig neutralisiert. Dabei machte ich die eigentümliche Wahrnehmung, dass Phenolphtalein nicht als Indicator brauchbar war, ein Beweis, dass in dem Senfsamen eine stickstoffhaltige Base vorhanden sein musste. Deswegen nahm ich von der Anwendung eines Indicators überhaupt Abstand und setzte allmählich 17 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge zu, da aus einer anderen Probe durch Senfölbestimmung ermittelt war, dass ungefähr eine dementsprechende Menge Sinigrin im Senfsamen enthalten sein musste. Die ohne Alkalizusatz destillierte Probe gab 0,1941 g Ag = 0,8897 % Senföl, während die mit Alkali versetzte Probe nur 0,1285 g Silber, entsprechend 0,589 % Senföl lieferte. (Senfsamen 94er Ernte.)

Nicht günstiger gestalteten sich die Resultate, als ich entsprechend den oben niedergelegten Erfahrungen reines Calciumcarbonat zusetzte, wobei ich gleichzeitig noch in Erfahrung zu bringen suchte, ob die Gegenwart des fetten Öles auf die Bildung des Senföles von Einfluss sein würde.

Es wurden demgemäss 10 g Senfmehl 95er Ernte im Soxhlet mit Äther extrahiert und das bei gewöhnlicher Temperatur wieder getrocknete Senfmehl mit Wasser drei Stunden in Berührung gelassen. Durch den Äther waren dem Senfpulver 28,49 % Fett entzogen worden. Gleichzeitig wurden 10 g nicht entfetteten Senfes ebenfalls drei Stunden mit Wasser behandelt. In beiden Fällen wurde die nämliche Menge Silbernitrat in Schwefelsilber übergeführt, nämlich 14,25 cc $\frac{n}{10}$ Lösung. Es entspricht dies einem Gehalte von 2,977 % Sinigrin.

Alsdann wurden zwei weitere Proben desselben Senfsamens in der nämlichen Weise behandelt, jedoch unter Zusatz von Calciumcarbonat. Das aus dem entfetteten Senfsamen entwickelte Senföl fällte 10,15 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung als Ag_2S, das naturelle 10,75 cc, entsprechend 2,106 resp. 2,23 % Sinigrin.

Also auch Calciumcarbonat war von schädlichem Einfluss, und zwar bei dem entfetteten Senfsamen in höherem Grade. Dieses eigen-

tümliche Verhalten kann wohl nur dadurch erklärt werden, dass der Senfsamen eine Base enthält, welche entweder in freiem Zustande vorkommend im Senfsamen die Rolle spielt, welche bei Anwendung reiner Materialien dem Calciumcarbonat zukommt, oder aber durch den Zusatz von Calciumcarbonat in freien Zustand versetzt, auf das Senföl in *statu nascendi* zu reagieren vermag, unter Bildung einer nicht flüchtigen Verbindung. Wie ich bei der Angabe der Darstellungsweise des Sinigrins bereits mitgeteilt habe, enthält der schwarze Senf die Base Sinapin, und zwar erhält man dieselbe als saures Sulfat in dem heiss bereiteten alkoholischen Extrakt. Ob aber das Sinapin wirklich als dieses Salz im Senfsamen enthalten ist, muss ich dahingestellt sein lassen; ich möchte aber nicht versäumen, darauf hinzuweisen, dass nach Tschirch wahrscheinlich die Mehrzahl der Basen in den Drogen als freie Basen enthalten sind, die erst bei der Extraktion durch gleichzeitig vorhandene Säuren gebunden werden. In dem speziellen vorliegenden Falle könnte angenommen werden, dass die aus dem Sinigrin sich abspaltende Schwefelsäure diese Rolle spielt. Ich bin natürlich weit davon entfernt, behaupten zu wollen, dass thatsächlich das Sinapin es ist, welches beim Zusatz von Calciumcarbonat freiwerdend, die Ausbeute an Senföl herabdrückt. Es kann dies ebenso gut vom Cholin herrühren, welches in nicht unbeträchtlicher Menge im Senfsamen vorkommt, oder von einem anderen Körper basischer Natur, der bisher noch nicht aufgefunden worden ist.

Speziell das Verhalten bei Zusatz von Kalilauge ist von Interesse, da diese Base nicht, wie das Calciumcarbonat im Überschuss zugesetzt wurde. Wenn also sonst nicht Körper basischer Natur vorhanden wären, hätte der Zusatz von Kalilauge nicht schädigend auf die Bildung von Senföl wirken können. Jedenfalls liefert dies Verhalten einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der zweckdienlichen Zusammensetzung pflanzlicher Organismen, der eines weiteren Verfolges wohl wert erscheinen muss.

Versuche zur Ermittlung der Konstitution des Sinigrins.

Während sich die vorstehenden Untersuchungen speziell mit dem Zerfall des Moleküls des Sinigrins unter dem Einfluss des Fermentes Myrosin beschäftigten, wurden alle nachstehenden Versuche unternommen, um einen besseren Einblick in die Konstitution des Sinigrins zu erhalten. Die Arbeiten von Will und Körner liefern nach dieser Richtung hin bereits wertvolles Material. Die Spaltungen, welche diese Forscher durch Silbernitrat und Baryumhydroxyd herbeiführten, sind von hervorragendem Interesse. Wenn dieselben noch nicht zu

einer präzisen Ansicht über die Konstitution des Glucosides auf Grund dieser Spaltungen kommen, so liegt dies unter anderem hauptsächlich an der von ihnen irrtümlich aufgestellten Formel. Die Bildung der eigentümlichen Silberverbindung, welche bei Einwirkung von Silbernitrat auf Sinigrin entsteht, würde sonst bereits zu der Erkenntnis geführt haben, dass das Sinigrin das Kaliumsalz einer Äthersäure ist, das sich von einer zweibasischen Säure in der Art ableitet, dass ein vertretbares H-atom durch Kalium, das andere durch das Radikal des Traubenzuckers ersetzt ist. Die Formel würde sich demnach bereits in folgender Weise haben zerlegen lassen:

$$C_{10}H_{16}NS_2O_9K = C_4H_5NS_2O_4 < \begin{matrix} K \\ C_6H_{11}O_5. \end{matrix}$$

Das von denselben Forschern ermittelte Verhalten des Sinigrins gegen Baryumhydroxyd durfte ferner darauf hinweisen, wie dieselben auch richtig bemerkten, dass das Sinigrin die Schwefelsäure bereits fertig gebildet enthält, so dass also eine weitere Spezialisierung der Formel in folgendem Sinne ermöglicht war:

$$C_4H_5NS < \begin{matrix} SO_4K \\ C_6H_{11}O_5. \end{matrix}$$

Die Verschiedenheit der beiden Schwefelatome wird von Will und Körner auf das schlagendste bewiesen, erstens durch das Verhalten bei der Vergärung durch Myrosin, wobei das eine Schwefelatom zur Bildung von Kaliumsulfat, das andere von Senföl Verwendung findet, zweitens durch die Abspaltung von Baryumsulfat bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd in einer Menge, die genau einem Atom Schwefel entspricht, drittens durch das Verhalten des Senfölsilbersulfats gegen Salzsäure und Schwefelwasserstoff. Unter den gegebenen Verhältnissen musste es daher von Wert sein, diese Spaltungen noch einmal einem genauen Studium zu unterwerfen.

Spaltung des Sinigrins durch Silbernitrat.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Sinigrins mit überschüssigem Silbernitrat, so bleibt die Lösung zunächst klar. Nach einiger Zeit entsteht eine Trübung, die dann, namentlich beim Umschütteln, schnell zur Abscheidung eines voluminösen, weissen Niederschlages führt, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint, nicht amorph, wie Will und Körner angeben, während die Flüssigkeit stark sauer wird. Ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden, so ist die Reaktion als beendet zu betrachten. Der Niederschlag erweist sich nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen als ein blendend weisses, schweres Pulver. Beim Erhitzen, wie auch

beim längeren Aufbewahren zersetzt es sich allmählich, im letzteren Falle unter Annahme eines eigentümlichen Geruches nach Buttersäure, der von gebildeter Crotonsäure herrühren dürfte. Die Zusammensetzung des Salzes, welches von Will und Körner als Senfölsilbersulfat beseichnet wird, entspricht dieser Nomenclatur, jedoch enthält es in lufttrocknem Zustande ein Molekül Krystallwasser, welches über Schwefelsäure allmählich abgegeben wird.

0,6008 g verloren 0,0264 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_4 H_5 NS_2 Ag_2 O_4 + H_2O$:
$H_2O = 4{,}39$.	4,45.

Die weiterhin davon ausgeführten Analysen weisen sogar daraufhin, dass noch ein zweites Molekül Wasser vorhanden sein dürfte, wenn man nicht annehmen will, dass das Präparat noch durch einen anderen Körper verunreinigt war.

0,4718 g gaben beim Kochen mit Salzsäure 0,3029 g Ag Cl und im Filtrate davon 0,2487 g $Ba SO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_4 H_5 NS_2 Ag_2 O_4$ mit 1 Mol. H_2O:	mit 2 Mol. H_2O:
Ag 48,32.	50,35	48,32
SO_3 18,09.	18,65	17,90.

Diese Verbindung entsteht nach Will und Körner aus dem Sinigrin nach der Gleichung:

$$C_{10} H_{18} K NS_2 O_{10} + 2 Ag NO_3 = C_4 H_5 N Ag_2 S_2 O_4 + C_6 H_{12} O_6 + K NO_3 + H NO_3.$$

Nach der von mir ermittelten Zusammensetzung des Sinigrins würde sie demnach in folgender Weise abzuändern sein:

$$C_{10} H_{16} KNS_2 O_9 + 2 Ag NO_3 + H_2 O = C_4 H_5 NAg_2 S_2 O_4 + C_6 H_{12} O_6 + KNO_3 + HNO_3.$$

In der That verläuft die Reaktion völlig in dem Sinne dieser Gleichung, wie die mafsanalytische Bestimmung der freien Säure und die polarimetrische des abgespaltenen Zuckers ergiebt.

1. 0,3240 g Sinigrin mit überschüssigem Silbernitrat versetzt verbrauchen zur Neutralisation 7,8 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge.

Gefunden:	Berechnet:
$HNO_3 = 15{,}17$.	15,18.

2. 1,4806 g wurden in einem 100 cc Kolben mit etwas mehr als zwei Mol. Silbernitrat versetzt, die Mischung zur Marke aufgefüllt, und durch ein trocknes Filter filtriert. Die Flüssigkeit, welche ein spez. Gewicht von 1,005 besass, lenkte im 220 mm Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 45 — 46′ nach

rechts ab. Die dem angewandten Sinigrin entsprechende Menge Traubenzucker beträgt 0,6422 g. Danach berechnet sich $[\alpha]_D = \frac{4500}{2{,}2 \cdot 1{,}005 \cdot 0{,}6422}$ $= 52^0\,49'$, während das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers $52^0\,36'$ beträgt. Im Mitscherlichschen Diabetometer wurde ein Prozentgehalt von 0,65 ermittelt.

In Ammoniak ist die Silberverbindung leicht löslich. Nach wenigen Augenblicken aber scheidet sie sich fast quantitativ in schön glänzenden, weissen, nadelförmigen Krystallen wieder ab, jedoch nicht unverändert, sondern in Gestalt einer Ammoniakverbindung. Dieselbe ist weit beständiger als das ursprüngliche Salz. Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse $C_4 H_5 N Ag_2 S_2 O_4 + 2 NH_3$.

1. 0,4860 g mit Salzsäure erwärmt gaben 0,3105 g Chlorsilber und im Filtrat davon mit Chlorbaryum 0,2548 g Baryumsulfat. Das Filtrat von Baryumsulfat wurde eingedampft und mit Natronlauge destilliert. Zur Sättigung des Ammoniaks wurden 22, 35 cc $\frac{n}{10}$ Salzsäure verbraucht.

2. 0,7152 g hinterliessen beim Glühen im Wasserstoff-Strome 0,3474 g Silber.

3. 0,5414 g ebenso behandelt 0,2612 g Silber.

4. 0,6832 g mit Kalilauge destilliert entwickelte eine 46,5 cc $\frac{n}{10}$ Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

Gefunden:					Berechnet für $C_4 H_5 NAg_2 S_2 O_4 + 2 NH_3$:
	I.	II.	III.	IV.	
Ag	48,08	48,58	48,25	—	48,54.
SO_3	18,00	—	—	—	17,98.
NH_3	7,82	—	—	11,57	7,59.

Bei Analyse IV ist eine 3 Mol. NH_3 (berechnet 11,46 %) entsprechende Menge Ammoniak gefunden worden, wovon jedoch ein Molekül für das aus dem Crotonsäurenitril durch die Einwirkung von Kalilauge gebildete Ammoniak in Abrechnung zu bringen ist. Beim Behandeln dieser Verbindung sowohl, wie auch der ursprünglichen $C_4 H_5 NS_2 Ag_2 O_4$ mit Salzsäure tritt natürlich eine Spaltung ein unter Bildung von Chlorsilber, Schwefel und Crotonsäurenitril. Letzteres verflüchtigt sich beim Erhitzen mit Salzsäure, weswegen bei Analyse I fast nur die berechnete Menge Ammoniak gefunden wurde, während es bei Analyse IV sofort in Crotonsäure und Ammoniak übergeführt wurde.

Welcher Art diese Verbindung ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Jedoch ist anzunehmen, dass nicht ein einfaches Additionsprodukt vorliegt, sondern eine chemische Verbindung, weil sonst nicht zu erklären wäre, dass sich das Senfölsilbersulfat zuerst mit Leichtigkeit auflöst, um unmittelbar darauf in sehr schwer löslichen Krystallen wieder auszufallen. Andrerseits beweist sie aber, dass das Senfölsilbersulfat nicht

eine Verbindung von Senföl mit neutralem Silbersulfat sein kann. Durch die Einwirkung eines so starken Reagenses, wie Ammoniak, würde eine vollständige Zerlegung unter Bildung von Schwefelsilber zu erwarten gewesen sein. So aber trat nur in den von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrierten Mutterlaugen nach einiger Zeit eine dunklere Färbung ein, die vielleicht von Schwefelsilber herrühren konnte. Auch aus anderen Gründen ist es nicht wahrscheinlich, dass das Senfölsilbersulfat eine Verbindung von Senföl mit Silbersulfat sei: Versetzt man nämlich eine verdünnte alkoholische Senföllösung mit einer ebensolchen von Silbernitrat bei Gegenwart von Schwefelsäure, so entsteht zwar auch sofort ein weisser Niederschlag, der aber, noch ehe er von den Mutterlaugen durch Absaugen getrennt werden kann, Schwärzung erleidet. Bei Gegenwart von sehr viel Schwefelsäure wird dieselbe zwar etwas verzögert, gleichzeitig tritt aber eine rege Gasentwicklung (COS) ein, welche von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Senföl herrührt. Es gelingt also nicht, ein analoges Senfölsilbersulfat direkt aus den Componenten zu gewinnen. Am deutlichsten gegen die Annahme einer einfachen Doppelverbindung spricht das Verhalten des Silbersalzes gegen Salzsäure und seine Salze. Will und Körner erwähnen bereits das Verhalten gegen verdünnte Salzsäure: Abscheidung von Chlorsilber, ohne dass Senföl oder Schwefelwasserstoff gebildet wird. Wie aus vorstehenden Analysen ersichtlich, wird in der That das Silber durch Salzsäure in der Form von Chlorsilber abgeschieden. Gleichzeitig bemerkt man eine Abscheidung von Schwefel, der sich dem Chlorsilber beimengt und für die Analyse nach Möglichkeit durch Schwefelkohlenstoff entfernt wurde. Das Filtrat enthielt die Schwefelsäure, während Cyanverbindungen nicht nachweisbar waren. Letztere, die sich zunächst in Form von Crotonsäurenitril in der Flüssigkeit befinden müssen, verflüchtigen sich zum grössten Teil beim Erwärmen mit Salzsäure, zum kleineren Teile werden sie unter Bildung von Chlorammonium in Crotonsäure übergeführt. Es kann daher nicht wunderbar erscheinen, dass man Cyanide nicht nachzuweisen vermag. Chlorbaryum führt nach den genannten Autoren eine Entwicklung von Senföl herbei (ebenso Schwefelbaryum, wenn die Silberverbindung im Überschuss). Dies Verhalten beruht aber weniger auf der Entziehung von Schwefelsäure durch die Baryumverbindung, als auf der Bildung von Chlor- resp. Schwefelsilber durch die Chlor- resp. Schwefelverbindung; denn nicht nur Chlorbaryum führt eine Zersetzung in dem angegebenen Sinne herbei, sondern genau in derselben Weise alle anderen Chlormetalle.

Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser verbleibt unter Entwicklung von Senföl ein Rückstand von Schwefelsilber, Silbersulfat

und Schwefelwasserstoff, endlich erzeugt Schwefelsilber, freie Schwefelsäure, Schwefel und Allylcyanid.

Alle diese Reaktionen weisen mit bald grösserer, bald geringerer Deutlichkeit daraufhin, dass die beiden Silberatome in der Verbindung verschieden gebunden sind. Der Umstand, dass die neutrale Verbindung Sinigrin mit neutralem Silbernitrat unter Abspaltung von Salpetersäure, Kaliumnitrat und Zucker eine Silberverbindung liefert, lässt vermuten, dass das Sinigrin eine Atomgruppe enthält, welche ausserordentlich starke Verwandtschaft zum Silber besitzt. Es ist unschwer zu erraten, welcher Natur dieselbe sein kann, namentlich wenn man noch in Erwägung zieht, dass der Silberverbindung durch Quecksilber met. Silber entzogen werden kann unter gleichzeitiger Bildung einer Quecksilberverbindung. Eine solche entsteht auch bei dem Zusammenbringen verdünnter Lösungen von Sinigrin und Quecksilberoxydulnitrat. Hingegen bleiben andere Salze wie Kupferchlorid ohne Einwirkung. Es sind also gerade die Silber- und Quecksilberverbindungen diejenigen, welche leicht auf Sinigrin reagieren, dieselben, welche auch die grösste Verwandtschaft zu den Mercaptanen besitzen. Es ist daher wohl anzunehmen, dass auch in dem Sinigrin eine Merkaptangruppe enthalten ist, und zwar nicht in freiem Zustande, sondern ätherifiziert durch einen Körper, der an sich neutralen Charakter besitzen muss, weil sonst das Auftreten einer sauren Reaktion bei der Wechselwirkung zweier neutraler Körper nicht zu erwarten wäre. Dies weist auf den Traubenzucker hin. Der Ersatz des Kaliums durch Silber entspricht einer einfachen Wechselwirkung neutraler, löslicher Salze behufs Bildung neuer unlöslicher Körper. Ist nach diesen Betrachtungen also anzunehmen, dass die durch Traubenzucker ätherifizierte SH-Gruppe die treibende Kraft für die Umsetzung ist, so stand zu erwarten, dass bei der Einwirkung von nur einem Moleküle Silbernitrat auf ein Molekül Sinigrin nur eine Abspaltung von Traubenzucker und Salpetersäure stattfinden würde. Demgemäss wurden Sinigrin und Silbernitrat in molekularem Verhältnis (1:0,41) zusammengebracht. Zunächst blieb auch hier die Lösung klar; nach einiger Zeit trat, wie oben, Färbung und stark saure Reaktion ein, bis sich ein reichlicher Niederschlag abgesetzt hatte, der seinem Äusseren nach mit dem *„Senfölsilbersulfat“* identisch war. Nach 48stündigem Stehen jedoch war der Niederschlag wieder verschwunden, noch schneller geschieht dies bei häufigem und anhaltendem Umschütteln. Man erhält alsdann eine klare, wenig gelblich gefärbte Lösung, die kein unverändertes Silbernitrat mehr enthält. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich keine krystallisierende Verbindung aus, sondern es trat allmählich Braun- bis Schwarzfärbung infolge Bildung von Schwefelsilber ein.

Alle Versuche, die hierbei gebildete neue Verbindung zu isolieren, waren erfolglos. Beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder bei sehr mässiger Wärme, verblieb unter teilweiser Schwärzung eine zähe, amorphe Masse, aus der sich keine einheitlichen Körper isolieren liessen. Wurde die wässerige Lösung mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol und darauf mit Äther versetzt, so entstand eine milchige Trübung, aus der sich erst nach wochenlangem Stehen ein amorphes Sediment abschied. Beim Versuche, dasselbe auf einem Filter zu sammeln, erhielt ich einen zusammenfliessenden, fest am Filter sitzenden Rückstand, den ich nicht von dem Papier loslösen konnte. Wenn somit der neu entstandene Körper selbst nicht greifbar war, liess sich doch der Verlauf der Reaktion verfolgen durch Bestimmung des Drehungsvermögens der Flüssigkeit, Titration der abgespaltenen Salpetersäure und den Nachweis, ob noch unverändertes Sinigrin vorhanden war.

Daher wurden noch einmal 2,9613 g Sinigrin mit wenig Wasser in einen 100 cc Kolben gespült und mit 71,35 cc $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung versetzt und dann solange unter häufigem Umschwenken stehen gelassen, bis die Mischung wieder klar geworden war und alsdann zur Marke aufgefüllt. Das spez. Gewicht der Lösung war 1,02077. Der polarisierte Lichtstrahl wurde im 220 mm Rohr 56′ nach rechts abgelenkt. Bei der Annahme, dass sämtlicher Zucker abgespalten war, würde die Lösung 1,2844 % haben enthalten müssen. Daraus würde sich dann $[\alpha]_D = \frac{56 \cdot 100}{2{,}2 \cdot 1{,}2844 \cdot 1{,}02077}$ zu 32° 22′ oder wenn nur die Hälfte des Zuckers abgespalten gewesen war, zu 64° 44′ berechnen. Das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers liegt aber in der Mitte. Da eine Ablesung im Diabetometer ebenfalls ca. 0,9 % Traubenzucker erkennen liess, wurde ³/₄ des gesamten abspaltungsfähigen Zuckers für den Gehalt angenommen und daraus $[\alpha]_D = + 48^0\ 33'$ berechnet. Da ferner der vierte Teil des Sinigrins der Spaltung entgangen war und dieser nach links dreht, so musste zu dem gefundenen Werte noch 3° 48′, der vierte Teil des spez. Drehungsvermögens des Sinigrins addiert werden, wodurch $[\alpha]_D$ auf 52° 21′ zu erhöhen ist. Dieses Drehungsvermögen ist ziemlich genau das des Traubenzuckers. Dass in der That der vierte Teil des Sinigrins dem spaltenden Einfluss des Silbernitrats entgangen ist, habe ich durch die Bestimmung des daraus durch Myrosin abspaltbaren Senföls noch näher ermittelt:

25 cc einer solchen Lösung von 2 g Sinigrin zu 100 cc also = 0,5 g Sinigrin wurden mit Schwefelwasserstoff entsilbert, das Filtrat davon durch Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreit, mit Natronlauge sorgfältig neutralisiert und mit Myrosin versetzt. Nach drei Stunden wurde das gebildete Senföl abdestilliert und in 50 cc ammoniakalische $\frac{n}{10}$ Silberlösung auf-

gefangen. Das überschüssige Silbernitrat wurde nach zwölfstündigem Stehen mit Rhodanammonium in salpetersaurer Lösung zurücktitriert. 5.79 cc waren durch das Senföl in Schwefelsilber übergeführt. Da 1 Mol. Sinigrin 2 Mol. Silbernitrat entspricht, war diese Zahl mit 0.02075 zu multiplizieren, um die Menge des Sinigrins zu erhalten. Ich fand so 0.1201425 g oder 24.025 % der angewandten Menge. Zieht man in Betracht, dass die Ausbeute an Senföl stets etwas hinter der berechneten zurückbleibt, so wird man dieses Resultat nicht anders als ein obiger Annahme gut entsprechendes bezeichnen können.

Diese Versuche beweisen, dass auf drei Moleküle Sinigrin vier Moleküle $AgNO_3$ eingewirkt haben. Es wurden nunmehr nochmals Sinigrin und Silbernitrat in diesem Molekularverhältnis zusammengebracht. Auch hierbei trat nach ca. 36 stündiger Einwirkung, wobei häufig umgeschüttelt wurde, vollständige Lösung ein.

2.72 Sinigrin wurden in einem 100 cc Kolben in wenig Wasser gelöst und mit 1.485 g Silbernitrat versetzt. Das Diabetometer zeigte einen Zuckergehalt von 1.2 %. Im Laurentschen Halbschattenapparate wurde bei einer Flüssigkeitsschicht von 220 mm Länge eine Ablenkung von 83' nach rechts abgelesen. Die berechnete Menge Zucker ist 1.1890 g. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = \frac{83 \cdot 100}{1.02 \cdot 2.2 \cdot 1.18} = +52^0\ 15'$. 25 cc dieser Lösung wurden mit $\frac{n}{10}$ KOH unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Bis zur eintretenden Rotfärbung wurden 15.6 cc Kalilauge verbraucht oder 62.4 cc auf die Gesamtmenge des Sinigrins berechnet. Es entspricht dies 14.45 % Salpetersäure, während 15.18 % berechnet sind für die Abspaltung von drei Molkülen Säure. Eine weitere Probe wurde wie oben mit Schwefelwasserstoff entsilbert, neutralisiert und mit Myrosin versetzt. Auch nach längerer Zeit trat kein Geruch nach Senföl auf; es war somit kein unverändertes Sinigrin mehr vorhanden.

Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$3\,C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 4\,AgNO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_4H_5SN \cdot Ag_2SO_4 + 2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,KNO_3 + 2\,HNO_3 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9.$$

$$2\,C_4H_5SN \cdot Ag_2SO_4 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + KNO_3 + H_2O = 2\,C_4H_5SNAg \cdot KSO_4 + C_4H_5SNAg_2SO_4 + HNO_3 + C_6H_{12}O_6.$$

Ist die Lösung von drei Mol. Sinigrin und vier Silbernitrat vollständig klar geworden, die Reaktion also beendet, so kann man noch weiter tropfenweise $AgNO_3$ zusetzen, ohne dass eine Fällung einträte, bis auf **ein** Molekül der Verbindung $C_4H_5SN\,Ag\,K\,SO_4$ **ein** Molekül der Verbindung $C_4H_5SN\,Ag_2SO_4$ kommt. Überschreitet jedoch die zugesetzte Silberlösung die diesen Verhältnissen entsprechende Menge, so findet sofort eine reichliche Abscheidung der Verbindung $C_4H_5SN \cdot Ag_2SO_4$ statt. Einen Einblick in diese Verhältnisse bietet folgender Versuch: 0.4508 Sinigrin wurden mit etwas weniger als **einem** Molekül Silbernitrat, mit 10.1 cc Lösung, statt mit 11.08 cc, die berechnet sind,

versetzt. Nach sechszehn Stunden war völlige Lösung eingetreten; die abgespaltene Salpetersäure saturierte 7,7 cc $\frac{n}{10}$ KOH = 76,24 % aller als Nitrat in Anwendung gekommener Salpetersäure. Hierauf wurde wieder tropfenweise Silbernitrat zugesetzt, bis eine eben bestehen bleibende Trübung entstand; es wurden 3.0 cc verbraucht. Nach einiger Zeit wurde wiederum Silbernitrat zugefügt und damit solange fortgefahren, bis die eingetretene Trübung auch nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umschwenken nicht mehr verschwand. Es wurden im ganzen 16.88 cc $\frac{n}{10}$ Silberlösung zugesetzt, während für die Verbindung ($C_4H_5SNAg \cdot KSO_4 + C_4H_5SNAg_2SO_4$) 16.66 ccm berechnet sein würden. Die abgespaltene Salpetersäure, welche ebenfalls stets kontrolliert wurde, entsprach stets ca. 75 % (74.3—76.04 %) des angewendeten Nitrates und nahm nicht mehr zu, als sämtliches Sinigrin in die Verbindung

$$(2\,C_4H_5SNAg \cdot KSO_4 + C_4H_5SNAg_2SO_4)$$

übergeführt war.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der klaren Lösung gegen Chloride und gegen Alkalien. Chloride verursachen nämlich zunächst keine Fällung, sondern nur eine mehr oder weniger starke Opalescenz, erst beim Erwärmen oder auf Zusatz sehr grosser Mengen des Chlorides findet eine Abscheidung von Chlorsilber statt. Natronlauge aber führt, tropfenweise zugesetzt, überhaupt keine Fällung von Silberoxyd herbei, sondern die Lösung bleibt zunächst unverändert; erst allmählich tritt eine immer dunkler werdende Färbung, vermutlich von Schwefelsilber herrührend, ein.

Ich möchte hierbei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass dies Verhalten dem der Eiweisskörper sehr ähnlich ist. Schon Will und Körner weisen auf die Ähnlichkeit des Sinigrins mit den Albuminaten hin; diese tritt speziell in der löslichen Silberverbindung besonders scharf hervor, da auch die Eiweisskörper lösliche Silberverbindungen zu liefern imstande sind, in denen das Silber durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ohne weiteres nachzuweisen ist. Was nun die Natur der Silberverbindung betrifft, so weist das eigentümliche Verhalten darauf hin, dass sie als das Salz einer zweibasischen Säure aufzufassen ist, derselben Säure, von der sich das Sinigrin ableitet als Kaliumsalz der Traubenzuckeräthersäure. Der Umstand, dass in der That bei ungenügendem Silberzusatz in der Hauptsache Zucker abgespalten wird, während das Kalium erst in zweiter Linie in Betracht kommt, macht es wahrscheinlich, dass im Sinigrin der Zucker an

Schwefel gebunden ist. Die empirische Formel würde sich demnach weiter auflösen lassen in

$$C_4H_5NC < \begin{matrix} SO_4K \\ S - C_6H_{11}O_5. \end{matrix}$$

Ich habe es sodann versucht, die Säure, von der sich das Senfölsilbersulfat ableiten könnte, im freien Zustande darzustellen, indem ich die mit Wasser angeschlemmte Silberverbindung mit zwei Molekülen Salzsäure versetzte, 1,538 gr mit 7.48 $\frac{n}{1}$ HCl. Es trat dabei fast augenblicklich eine Graufärbung und eine Abscheidung von Schwefel ein, während gleichzeitig ein schwacher eigentümlicher Geruch zu bemerken war. Nach einiger Zeit wurde die stark sauer reagierende Flüssigkeit abfiltriert und mit Quecksilberchlorid versetzt. Es trat dabei eine geringe Abscheidung eines weissen, amorphen Körpers ein, die sich bei tropfenweisen Zusetzen von Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagierte, noch vermehrte. Aber immer noch war die Menge so gering, dass eine Analyse davon nicht wohl ausführbar war. Selbige konnte auch nur wenig Wert besitzen, da die Hauptmenge sofortige Zersetzung erlitten hatte. Ein ebenso wenig befriedigendes Resultat erhielt ich, als ich die Silberverbindung mit Jodmethyl behandelte, in der Hoffnung, so zu dem Dimethyläther der fraglichen Säure zu gelangen. Ich liess dabei das Jodmethyl sowohl direkt als auch bei Gegenwart von Methylalkohol in der Kälte wie auch bei etwas höherer Temperatur einwirken. Das Resultat war stets das gleiche: es fand Bildung von Jodsilber statt; das Gemisch nahm eine stark saure Beschaffenheit an und gab eine Schwefelsäurereaktion. Das Filtrat vom Jodsilber wurde durch vorsichtiges Erwärmen vom überschüssigen Jodmethyl befreit und über Schwefelsäure eingedunstet. Geringe Mengen sich ausscheidender Krystalle erwiesen sich als Kaliumsulfat. Das Reaktionsprodukt besass einen eigentümlichen Schwefelgeruch und schien einen ziemlich flüchtigen Körper zu enthalten, da sich die Exsiccatorwände, in denen es eingedunstet wurde, mit einem gelblichen Beschlag überzogen. Auch dieser hierbei gebildete Körper gab mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag, doch leider ebenfalls in so geringer Menge, dass von einer genauen Analyse Abstand genommen werden musste. Immerhin haben diese Versuche einigen Wert; sie beweisen einmal, dass die hypothetische Säure sehr unbeständiger Natur ist, und deuten auch wohl ebenfalls darauf hin, dass diese Säure eine SH-Gruppe enthält. Dass Jodmethyl die Abspaltung von Schwefelsäure verursacht, zeigt ausserdem, dass dieselbe nur sehr locker gebunden sein kann. Welcher Art die Bindung ist, darüber

geben die Versuche Aufschluss, welche mit Chlorbaryum und Baryumhydroxyd angestellt sind.

Einwirkung von Chlorbaryum und Baryumhydroxyd auf Sinigrin.

Wie bereits bei Angabe der Eigenschaften des Sinigrins erwähnt wurde, verursacht Chlorbaryum in einer Lösung von reinem Sinigrin keine Fällung von Baryumsulfat. Erst wenn man längere Zeit die baryumhaltige Lösung kocht, findet eine allmähliche Abscheidung von Baryumsulfat statt. Der Versuch, welcher zu diesem Ergebnis führte, wurde ursprünglich zu dem Zwecke angestellt, zu ermitteln, ob die Schwefelsäure in dem Glucoside durch eine andere Säure ersetzt werden könnte, ohne das sonst der Charakter eine wesentliche Änderung erfahren würde. Dem entsprechend wurde ein Gramm Sinigrin in Wasser gelöst und mit der zur Abspaltung der Schwefelsäure erforderlichen Menge Chlorbaryum versetzt (0.547 g). Die Lösung wurde sodann zum Kochen erhitzt, ohne dass zunächst eine Abscheidung bemerklich wurde. Selbige trat erst ein bei anhaltendem Kochen, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaktion annahm und der Geruch nach Schwefel auftrat. Das sich abscheidende Baryumsulfat enthielt auch reichliche Mengen des letzteren. Als sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte, was ungefähr nach 10stündigem Kochen der Fall war, wurde die Flüssigkeit abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei schieden sich Krystalle aus, die durch qualitative Analyse als Chlorkalium charakterisiert wurden. Ausserdem verblieb ein etwas rötlich-braun gefärbter Sirup, der süss schmeckte und Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte reduzierte — Traubenzucker. Mit Platinchlorid entstanden octaëdrische Krystalle, die sich durch Analyse als Platinsalmiak kennzeichnen liessen.

0,2327 g hinterliessen beim Glühen 0,1020 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$:
Pt 43,83	43,86.

In den Mutterlaugen vom Platinsalmiak schieden sich ausserdem weisse, nadelförmige, feine Krystalle aus, die für sich gesammelt, über Schwefelsäure getrocknet, den Schm. P. 72° und saure Reaktion zeigten. Dieselben bestanden also aus Crotonsäure. Demnach bewirkte Chlorbaryum beim längeren Kochen einen vollständigen Zerfall des Moleküls im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NS_2O_9K + BaCl_2 + H_2O = BaSO_4 + S + KCl + C_3H_5CN + C_6H_{12}O_6 + HCl.$$

$$C_3H_5CN + HCl + 2H_2O = C_3H_5COOH + NH_4Cl.$$

Durchaus verschieden von Chlorbaryum verhält sich Baryumhydroxyd. Dasselbe verursacht sofort einen Niederschlag, der aus Baryumsulfat besteht. Bevor ich auf die anderen dabei gebildeten Produkte eingehe, möchte ich darauf hinweisen, dass dies verschiedene Verhalten gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ganz dem entspricht, welches die ätherschwefelsauren Salze zeigen. Auch diese werden durch Chlorbaryum nicht direkt gefällt, wohl aber durch Baryumhydroxyd weil dieses den Ester verseift. Die Verseifung findet jedoch auch durch Säuren statt; in gleicher Weise ist dies auch beim Sinigrin der Fall, wie Will und Körner[1]) nachgewiesen haben.

Das Sinigrin zerfällt beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Schwefelsäure, welche dann leicht durch Chlorbaryum nachzuweisen ist. Ich stehe daher nicht an, zu behaupten, dass das Sinigrin die Schwefelsäure in Form einer Ätherschwefelsäure enthält, deren eines noch vertretbare Wasserstoff-Atom durch Kalium ersetzt ist. Betrachten wir daraufhin die Formel des Sinigrins, so ergiebt sich, dass dieselbe weiterhin in folgender Weise zu zerlegen ist:

$$C_4H_5N \begin{cases} O \cdot SO_2 \cdot OK \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{cases}$$

d. h. also, dass die Schwefelsäure durch das Hydroxylsauerstoffatom an den Rest der Formel gebunden ist. Dieser Rest enthält die Elemente des Senföls, welchem die Konstitutionsformel:

$$S = C = N - C_3H_5$$

zukommt. Wie damit die beiden Gruppen SO_4K und $C_6H_{11}O_5$ verbunden sein können, ist ohne weiteres nicht ersichtlich. Ausgeschlossen muss nur die Annahme erscheinen, dass sie an den Stickstoff gebunden sein könnten, der alsdann fünfwertig auftreten müsste, weil dies sowohl dem Charakter einer Ätherschwefelsäure, wie auch dem Umstande widersprechen würde, dass das Radikal des Traubenzuckers als an Schwefel gebunden ermittelt wurde. Der Charakter der Ätherschwefelsäure verlangt, dass das Radikal der Schwefelsäure durch Sauerstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Von den vier Atomen Kohlenstoff, welche das Senföl besitzt, kann aber nur dasjenige in Frage kommen, welches mit dem Schwefel in Verbindung steht, da ja dessen eine Affinität bereits durch $C_6H_{11}O_5$ gesättigt ist. Dem Rest würde somit die Konstitution zukommen:

---

[1]) Annal. 125, 266.

$$\begin{array}{l} | \\ C - S - \\ \| \\ N - C_3H_5 \end{array}$$

und dem Sinigrin dementsprechend die Formel:

$$\begin{array}{l} O \cdot SO_2 \cdot OK \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N - C_3H_5 \end{array}$$

Zerlegt man diese Formel rückwärts und zieht dabei in Betracht, dass die Bildung der Ätherschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure unter Austritt von Wasser erfolgt, dass fernerhin, wie oben nachgewiesen, der Traubenzucker ebenfalls unter Austritt von Wasser an das Schwefelatom gebunden ist, so erhält man als hypothetische Grundsubstanz eine Verbindung von der Formel:

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C - SH \\ \| \\ N - C_3H_5 \end{array}$$

die als eine allylsubstituierte Iminooxythiokohlensäure von der Formel

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C - SH \\ \| \\ NH \end{array}$$

aufzufassen wäre. Dass in letzterer das H-Atom der Imidgruppe durch Allyl, das der SH-Gruppe durch das Alkoholradikal $C_6H_{11}O_5$ ersetzt werden kann, unterliegt keinem Zweifel. Weniger einwandsfrei hingegen muss es erscheinen, dass das Hydroxyl H-Atom einer Säure durch ein Säureradikal vertreten werden könnte. Doch auch dies Bedenken muss schwinden, wenn man in Betracht zieht, dass eine Iminokohlensäure keinen sauren Charakter mehr besitzen kann, da in ihr an Stelle des elektronegativen Sauerstoffs die elektropositive NH-Gruppe getreten ist. Die Hydroxylgruppen besitzen jedoch in organischen Verbindungen nur dann sauren Charakter, wenn gleichzeitig an das Kohlenstoff-Atom ein Sauerstoff-Atom zweiwertig gebunden ist. In der Iminokohlensäure und ebenso in der Iminooxythiokohlensäure besitzt also das Hydroxyl alkoholischen Charakter.

Eine wertvolle Stütze für obige Konstitutionsformel liefert das Verhalten des Baryumhydroxydes gegen das Sinigrin. Dasselbe ist nämlich — abgesehen von der Abspaltung von Baryumsulfat, welche stets eintritt — ein sehr verschiedenes, je nachdem man das Sinigrin oder das Baryumhydroxyd im Überschuss anwendet, wie ebenfalls Will und Körner[1]) bereits ermittelt haben. Im ersteren Falle ist das Auftreten des Geruches nach Senföl beim Erwärmen zu bemerken, während im zweiten auch nicht die Spur davon entwickelt wird. Will und Körner[2]) geben fernerhin an, dass in letzterem Falle der Lösung nicht sämtliches Baryum durch Kohlensäure entzogen werden könnte, sondern dass stets Baryum in Lösung bleibe, sowie auch, dass eine Abspaltung von Zucker nicht stattfände, sondern die Elemente des Senföls und Zuckers bei dieser Behandlung vereinigt blieben. Da jedoch diese Forscher nicht angeben, in welcher Weise sie die Abwesenheit freien Zuckers nachgewiesen haben, erschien es erforderlich, diesen Versuch zu wiederholen und die dabei zu Tage tretenden Erscheinungen zu studieren.

Es wurden 2 g Sinigrin in einem 100 cc Kolben gelöst und mit einer Lösung von 3 g krystallisiertem Baryumhydroxyd versetzt. Als keine Vermehrung der Abscheidung von Baryumsulfat mehr zu bemerken war, wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet und darauf zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure gelinde erwärmt. Da jedoch bereits hierbei eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu bemerken war, wurde sofort von einem weiteren Erwärmen Abstand genommen. Die zur Marke aufgefüllte und durch ein trocknes Filter filtrierte Lösung liess im Diabetometer einen Zuckergehalt von 0.8-0.9 % erkennen, während für 2 g 0.8689 berechnet sind. Hierbei hatte also bereits eine völlige Zersetzung stattgefunden. Bei einer Wiederholung des Versuches unter sonst gleichen Bedingungen wurde jede Erwärmung vermieden. Eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff war nicht zu bemerken, wohl aber ein schwach cyanartiger Geruch. Die überschüssige Kohlensäure wurde im Vakuum entfernt. Hierbei zeigte das Diabetometer nur 0.25 % Zucker an, ein Beweis also, das thatsächlich die Hauptmenge desselben noch nicht abgespalten war, sondern sich noch in glucosidischer Form befinden musste. Die Angabe, dass der Lösung durch Kohlensäure nicht alles Baryum entzogen werden kann, fand ich bestätigt. Ich habe auch die Menge des in Lösung gebliebenen Baryums bestimmt und gefunden, dass bei Anwendung von 0.50185 g Sinigrin

[1]) Annal. 125, 264 und 265.
[2]) Ebend. 278.

0,02011 g Ba gelöst blieben, was auf das Sinigrin berechnet 4,01 % ergiebt. Dieses Baryum war nicht etwa als Bicarbonat vorhanden, wie man nach der Darstellungsweise vielleicht vermuten könnte, sondern musste anderweitig gebunden sein. Das zunächst als Bicarbonat gelöste Baryum war beim Stehen im Vakuum allmählich in Monocarbonat übergegangen und hatte sich als solches in kleinen harten Krystallen abgeschieden. Die davon abfiltrierte Lösung konnte kurze Zeit zum Kochen erhitzt werden, ohne dass eine Trübung eintrat; Bicarbonat würde sich schon vorher als Monocarbonat haben abscheiden müssen. Inwiefern ist nun das Verhalten des Sinigrins gegen Baryumhydroxyd eine Stütze für die oben aufgestellte Konstitutionsformel? Diese Frage findet durch folgende Betrachtung ihre Antwort. Bleibt das Sinigrin im Überschuss, so wird das Baryumhydroxyd nur verseifend einwirken können unter Bildung von Baryum- und Kaliumsulfat nach der Gleichung:

$$2\ \begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} + Ba(OH)_2 = 2\ \begin{array}{l} OH \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC^3H^5 \end{array}$$
$$+ BaSO_4 + K_2SO_4.$$

Es wirkte also auf zwei Mol. Sinigrin nur ein Mol. Ba $(OH)_2$ ein. Die dabei zunächst entstehende Verbindung

$$\begin{array}{l} OH \\ C-S-\,|\,C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array}$$

wäre als der saure Ester der Allyliminooxythiokohlensäure aufzufassen, der ebenso wenig beständig sein dürfte, wie saure Ester der Kohlensäure bekannt sind. Infolge dessen tritt ein Zerfall des Moleküls in dem durch die trennende Linie angegebenen Sinne ein, es findet die Bildung von Senföl und Traubenzucker statt.

Anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung eines Überschusses von Baryumhydroxyd. In dem Falle wird nicht der freie saure Ester der Säure entstehen, sondern je nach den Verhältnissen das Kalium- oder Baryumsalz, resp. ein Gemisch aus beiden. Es werden dann zwei Mol. Baryumhydroxyd auf zwei Mol. Sinigrin einwirken nach folgender Gleichung:

$$2\ \begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaSO_4 + 2\begin{array}{l} OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array}$$

$$2\ \begin{matrix} OK \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{matrix} + Ba(OH)_2 = \left[\begin{matrix} O \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{matrix} \right]_2 Ba + 2KOH$$

Wahrscheinlicher noch als die durch die zweite Gleichung illustrierte Annahme ist die, dass das Kaliumsalz und Baryumhydroxyd neben einander existieren. Letzteres würde dann noch weiter verseifend auf die Gruppe $S - C_6H_{11}O_5$ wirken und teilweise eine Verbindung von der Formel

$$\left[\begin{matrix} OK \\ | \\ C—S— \\ \| \\ N \cdot C_3H_5 \end{matrix} \right]_2 Ba$$

bilden.

Der Verbindung $(C_4H_5NOKS)_2Ba$ würde nur eine geringe Beständigkeit zuzuschreiben sein, indem sie bereits beim Erwärmen durch den Einfluss des Wassers zerfiele, wobei das entstehende Kalium- oder Baryumhydroxyd auf das nascierende Senföl zersetzend einwirken könnte, wie dies ja für Alkalien bei der Spaltung des Sinigrins durch Myrosin bereits bemerkt wurde. Auf ihre Existenz würde der Baryumgehalt der Lösung zurückzuführen sein. Dass aber keinesfalls eine quantitative Umsetzung in diesem Sinne erfolgt, beweist die gefundene Menge Ba = 4,01 %, während 16,5 % berechnet sein würden, wie auch das Drehungsvermögen der Lösung, welches die Abspaltung nur eines Teiles des Traubenzuckers beweist. Aber auch die Verbindung

$$\begin{matrix} OK \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{matrix}$$

kann nur von geringer Beständigkeit sein, wie die Abspaltung sämtlichen Zuckers beweist, sobald die Lösung erwärmt wird.

Ich verhehle mir nicht, dass die Aufstellung derartiger Reaktionsgleichungen, die nur auf Hypothese beruhen und nur schwach durch Experimente bewiesen sind, ziemlich gewagt erscheinen muss. Doch wird man ihnen eine gewisse Berechtigung nicht absprechen können, da durch sie alle bei dem Studium des Sinigrins bemerkten Eigenschaften eine gute Erklärung finden. Die Gleichung für die Spaltung des Sinigrins durch das Ferment Myrosin müsste dementsprechend ebenfalls abgeändert werden. Es müssen zwei Moleküle Wasser in Wirkung treten, von denen allerdings eines sofort in statu nascendi wieder abgespalten werden wird.

$$\begin{array}{l} O-SO_2OK \\ | \\ C-S-C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} OH \\ | \\ CSH \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C-SH \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C=S \\ \| \\ NC_3H_5 \end{array} + H_2O.$$

Die Abspaltung von Wasser, im Sinne der zweiten Gleichung wäre ganz analog dem Verhalten der Kohlensäure, welche im Momente des Freiwerdens ebenfalls in H_2O und CO_2 zerfällt:

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C-OH \\ \| \\ O \end{array} = \begin{array}{l} C=O \\ \| \\ O \end{array} + H_2O$$

Noch viel erklärlicher als bei der Kohlensäure ist dieser Zerfall bei der Allyliminooxythiokohlensäure, welche wegen Ersatzes des elektronegativen Sauerstoffes durch die elektropositive NC_3H_5 Gruppe mehr glykolischen Charakter besitzen dürfte. Es ist eine bekannte Thatsache, dass solche Glykole, die die beiden Hydroxylgruppen am selben Kohlenstoffatome haben müssten, im Moment des Entstehens unter Wasserabspaltung in einen Aldehyd übergehen.

Hervorheben möchte ich noch die Thatsache, welche weder durch die Spaltung mit Myrosin noch durch die mit Silbernitrat, Chlorbaryum und Baryumhydroxyd eine Erklärung findet, das ist das Auftreten von Allylcyanid bei den verschiedenen Reaktionen. Wegen der Bildung von Senföl hätte man erwarten müssen, dass nicht ein Nitril, sondern ein Isonitril entstehen könnte. Von einer Verbindung letzteren Charakters ist jedoch auch nicht eine Spur nachzuweisen. Auch das von E. Schmidt[1]) ermittelte Auftreten von Rhodanallyl bei der Vergärung von Sinigrin mit Myrosin bei niederer Temperatur würde durch die ermittelte Strukturformel des Sinigrins eine einfache Deutung nicht finden können. Selbst durch die wenig wahrscheinliche Annahme, dass in dem Sinigrin das Schwefelatom, welches zur Senfölbildung Verwendung findet, vierwertig fungiert, könnte nur für das Auftreten von Rhodanallyl, aber nicht für das von Cyanallyl eine gezwungene Erklärung abgeleitet werden. Ich muss mich daher auf die Feststellung dieser merkwürdigen Thatsache beschränken.

---

[1]) Annalen 207, 157.

Verhalten gegen Ammoniak.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die von mir aufgestellte Konstitutionsformel den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, habe ich das Verhalten von NH_3 auf Sinigrin einem eingehenden Studium unterworfen. Möglicherweise konnte dabei das Sinigrin in Allylguanidin übergehen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} O-SO_2OK \\ | \\ C-NC_3H_5 \\ | \\ SC_6H_{11}O_5 \end{matrix} + 5\,NH_3 + H_2O = KNH_4SO_4 + C_6H_{12}O_6 + (NH_4)_2S + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C=NC_3H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

oder aber entsprechend dem Verhalten der Oxaethylthiomethylester der Phenylimidooxythiokohlensäure in einen Abkömmling der Carbaminsäure unter Abspaltung von Zucker, Schwefelwasserstoff, Kalium- und Ammoniumsulfat. Da durch Einwirkung von Amoniak

$$\begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ C-SCH_3 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix}$$

bei 160° in Phenylthionrethan übergeht, unter Abspaltung von Methylmercaptan und Schwefelwasserstoff konnte es nicht unmöglich sein, dass das Sinigrin eine ähnliche Veränderung durch Ammoniak erfahren würde. Die erste Annahme erschien mir von vornherein als wahrscheinlicher, weil im Sinigrin an Stelle eines Alkoholradikals ein Säureradikal, das der Schwefelsäure steht. Zur Ausführung des Versuches wurden jedesmal 10 g Sinigrin mit 30%tigem Ammoniak in einer Druckflasche im Wasserbade 2—3 Stunden erwärmt. Die erkaltete braune Flüssigkeit schied eine reichliche Menge von Krystallen aus, die sich als Kalium- und Ammoniumsulfat erwiesen. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit, welche einen eigenartigen Geruch besass, wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich reichlich Schwefel abschied und eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintrat und zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen, wobei Ammonium- und Kaliumsulfat und Chlorid ungelöst zurückblieben. Das Filtrat wurde mit Wasser aufgenommen und durch Erwärmen von Alkohol befreit. Es gab mit Goldchlorid eine amorphe Fällung, während sich gleichzeitig reichlich Gold metallisch in Form eines glänzenden Spiegels abschied.

(Fortsetzung folgt.)

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

Band 235. Heft 2.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.

Ausgegeben den 3. März 1897.

INHALT.

Seite

J. **Gadamer**, Über die Bestandteile des schwarzen und des weissen Senfsamens (Schluss) 81

O. **Hesse**, Zur Prüfung des Chinins. 114

J. **Polášek**, Über Asa foetida 125

G. **Sander**, Beitrag zur Kenntnis der Strychnosdrogen 133

A. **Beitter**, Über digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen der Chinarinde 137

C. G. **Santesson**, Notiz über „Douradinha" oder Folia Palicourae rigidae H. B. K. 143

E. **Jahns**, Über die Anwendung des Kalium-Wismutjodids zur Darstellung organischer Basen 151

E. **Lehmann**, Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca 157

Eingegangene Beiträge.

J. **Bertram** und H. **Walbaum**, Über das Basilicumöl.
H. **Meyer**, Chemische Notizen über Ricinusöl.

(Geschlossen den 24. II. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Das Reduktionsvermögen führte ich auf die Eigenschaften des dabei eventuell gleichzeitig entstandenen Glucosamins zurück. Da die Lösung mit Wismutjodidjodkalium ziemlich starke Fällung gab, hoffte ich mit diesem Mittel die offenbar entstandene Base rein zu erhalten. Der Wismutniederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Baryumcarbonat zerlegt, und das Filtrat nach dem Behandeln mit Chlorsilber mit Goldchlorid versetzt. Es entstand wiederum ein amorpher Niederschlag, aber in so geringer Menge, dass Analysen davon nicht ausführbar waren. Bei einer Wiederholung des Versuches versetzte ich das mit Salzsäure angesäuerte und durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite Reaktionsgemisch, nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefel direkt, mit Goldchlorid. Es entstand ein reichlicher brauner Niederschlag, den ich nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Hierbei zeigte sich, dass der Niederschlag zum grossen Teile aus met. Gold bestand. Das Filtrat vom Schwefelgold enthielt wiederum nur geringe Mengen einer Base, welche mit Goldchlorid eine amorphe unscheinbare Verbindung lieferte. Da ich so zu keinem Ziele zu kommen schien, modifizierte ich das Verfahren derart, dass ich die starke Ammoniakflüssigkeit in der Kälte mehrere Tage einwirken liess. Auch hierbei fand bald eine Abscheidung von Krystallen statt, die aus Kaliumsulfat bestanden. Als keine Vermehrung derselben mehr stattfand, wurde das Reaktionsgemisch eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es fand hierbei fast keine Abscheidung von Schwefel statt, auch trat nur wenig Schwefelwasserstoff auf, hingegen war deutlich Cyan durch den Geruch und Berlinerblaureaktion, sowie auch Rhodanwasserstoff nachzuweisen. Die zur Trockene eingedampfte Flüssigkeit wurde dann ebenfalls mit Alkohol extrahiert und das Filtrat mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entand allmählich ein amorpher, feinverteilter Niederschlag, der sich im Laufe der Zeit noch vermehrte. Selbst nach 14 tägigem Stehen war die Abscheidung noch nicht beendet. Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eine Probe des Filtrates mit Goldchlorid versetzt. Gleichzeitig mit dem amorphen Niederschlage entstand wiederum ein Spiegel von met. Gold. Der Rest wurde mit Platinchlorid versetzt. Dabei schied sich allmählich ein anscheinend fein krystallinischer Niederschlag aus, aber leider ebenfalls in solch geringer Menge, dass bis jetzt Analysen nicht davon ausgeführt werden konnten.

Da für diese Versuche schon grosse Mengen des schwer erhältlichen Präparates geopfert worden waren, ohne dass ein greifbares Resultat dabei gewonnen worden wäre, habe ich die weitere Verfolgung der

Frage vorläufig aufgegeben, um sie aber von neuem aufzunehmen, sobald mir das Ausgangsprodukt in genügender Menge zur Verfügung stehen wird. Namentlich beabsichtige ich alsdann auch die Einwirkung von Anilin im Druckrohr in den Bereich der Untersuchung einzuziehen. Die Thatsache, dass durch die Behandlung mit Ammoniak überhaupt eine Base entsteht, die, wie gleich hier bemerkt werden soll, nicht etwa Thiosinamin ist, muss interessant genug erscheinen, um weitere Forschungen wünschenswert zu machen.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid auf Sinigrin.

Dass die bei der Gärung des Sinigrins entstehende Zuckerart r-Dextrose ist, wurde bereits von Will und Körner durch Bestimmung des Schmelzpunktes, des Drehungsvermögens, durch das Verhalten gegen Fehlingsche Kupferlösung und schliesslich durch die Elementaranalyse nachgewiesen. Zum Ueberfluss habe ich noch das Osazon daraus dargestellt, welches sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch die physikalischen Eigenschaften als β-Glucosazon unzweifelhaft erwies. Es interessierte mich sodann die Frage, wie sich das Singrin selbst gegen Phenylhydrazin verhalten würde. Durch die vorstehenden Versuche ist nachgewiesen worden, dass sich der Traubenzucker im Sinigrin in der Form eines Esters befindet, also nur noch vier Hydroxylgruppen von den ursprünglich vorhandenen fünf enthält. Welche von diesen fünf Hydroxylgruppen bei der Esterificierung abgespalten wird, darüber fehlt jeglicher Anhalt (wenn nicht das Drehungsvermögen Aufschluss darüber zu geben vermag).

In dieser Hinsicht konnte das Verhalten gegen Phenylhydrazin von Wichtigkeit sein. Da nämlich das Osazon des Traubenzuckers sich in der Weise bildet, dass zunächst das Hydrazon entsteht und dann durch einen sekundären Prozess die der Aldehydgruppe benachbarte sekundäre Alkoholgruppe zu einer Ketongruppe oxydiert wird, welche ihrerseits mit einem zweiten Mol. Phenylhydrazin reagiert, so konnte auch das Sinigrin ein Osazon bilden, vorausgesetzt, dass nicht gerade die der Aldehydgrupppe benachbarte sekundäre Alkoholgruppe zur Esterbildung verbraucht war.

Zur Ausführung des Versuches wurde 1 g Sinigrin mit 2 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure und 20 g Wasser eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Es war ein gelblich brauner Niederschlag entstanden, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 203 bis 204° schmolz. Der Schmelzpunkt des β-Glucosazons liegt bei 204 bis 205°, so dass es wohl keinem Zweifel unterliegen kann, dass die erhaltene Verbindung als nichts anderes β-Glucosazon war. Die Ein-

wirkung von essigsaurem Phenylhydrazin hatte also eine Abspaltung von Traubenzucker verursacht. Es kann somit diese Reaktion keine beweisende Kraft für die Stellung der esterifizierten Hydroxylgruppe besitzen. Denn nur die Bildung eines Osazons des Sinigrins würde bewiesen haben, dass das der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxyl nicht esterifiziert ist. Zieht man jedoch in Betracht, dass das der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxyl die grösste Reaktionsfähigkeit besitzt, wie das Verhalten der Dextrose gegen Phenylhydrazin und gegen Ammoniak beweist, so muss es immerhin wahrscheinlich erscheinen, dass gerade diese Hydroxylgruppe bei der Esterbildung beteiligt ist. Versuche, welche mit Orthophenylendiamin angestellt wurden, haben kein Resultat gegeben. Ebenso wenig waren Acetylierungsversuche von Erfolg begleitet. Essigsäureanhydrid wirkte allerdings auf das Sinigrin, jedoch habe ich einen krystallisierbaren Körper nicht zu isolieren vermocht. Die Lösung nahm beim Kochen eine sehr dunkle Farbe an; beim Verdünnen mit Wasser entstand ein harziger Niederschlag, der, in Alkohol leicht löslich, beim Eindunsten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse erstarrte. Eine analytische Untersuchung des nur in geringen Mengen erhaltenen Körpers musste aussichtslos erscheinen, da eine Reinigung durch Krystallisation nicht zu erreichen war.

Sinalbin, das Glucosid des weissen Senfs.

Dem Sinigrin des schwarzen Senfs entspricht im weissen Senf ein Glucosid, welches von Will und Laubenheimer[1]) näher untersucht und mit dem Namen Sinalbin belegt wurde. Dasselbe haben schon vor diesen Forschern Robiquet und Boutron Charlard erhalten, als sie nach der Methode von Henry und Garot aus weissem Senf „Sulfocyansinapisin", das sulfocyansaure Sinapin v. Babo und Hirschbrunns, darzustellen versuchten. Will und Laubenheimer machen selbst auf diese Thatsachen aufmerksam. Hingegen ist es ihnen entgangen, dass auch v. Babo und Hirschbrunn[2]) anscheinend bereits das Glucosid Sinalbin in kleinen Mengen aus dem weissen Senfsamen gewonnen haben, als sie nach der ersten von ihnen angegebenen Methode Sulfocyansinapin darstellen wollten. v. Babo und Hirschbrunn bemerkten richtig, dass die erhaltene Verbindung sich von dem nach der für grössere Mengen von Sulfocyansinapisin empfohlenen Methode gewonnenen Sinapin durch das Verhalten gegen

1) Annalen 199, 150 ff.

2) Annalen 84, 11.

Eisenchlorid wesentlich unterscheidet, indem sie damit keine Rhodanreaktion erhielten. Ebenso dürfte das von diesen Forschern[1]) erwähnte Sulfocyansinapin, welches sie von Will erhalten hatten, nichts anderes als Sinalbin gewesen sein. Ich werde hierauf bei der Besprechung des Sinapins zurückkommen.

In grösserer Menge ist das Sinalbin erst von Will und Laubenheimer isoliert worden. Dieselben haben für dasselbe die bisher giltige Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ ermittelt und bezüglich seines chemischen Verhaltens auf die vollkommene Analogie desselben mit dem Sinigrin aufmerksam gemacht, welche besonders scharf in dem Verhalten gegen Silbernitrat hervortritt. Die von ihnen ausgeführten Untersuchungen lassen in der That keinen Zweifel über die chemische Zusammengehörigkeit der beiden Körper. Da ich aber für das Sinigrin nachgewiesen hatte. dass dasselbe in der Formel Will und Körners noch ein Mol. Krystallwasser enthält und die Spaltung in seine Bestandteile unter Aufnahme von Wasser erfolgt, so stand zu erwarten, dass bei dem Sinalbin ähnliche Verhältnisse obwalten würden. Darin sah ich mich nicht nur nicht getäuscht, sondern die Untersuchungen über das Sinalbin lieferten auch einen sehr wertvollen Beweis für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Sinigrinformel und auch sonst noch willkommene Bestätigung meiner über die Konstitution des Sinigrins ausgesprochenen Vermutungen.

Darstellung: Zur Darstellung des Sinalbins bediente ich mich des von v. Babo und Hirschbrunn zur Gewinnung von Sulfocyansinapin in kleinen Mengen als vorteilhaft empfohlenen Verfahrens. Danach wurden 10 Ko. weisses Senfmehl, welches ich ebenfalls von Caesar und Loretz bezogen hatte, in einem Deplazierungsapparate durch Benzin vom fetten Öle befreit, und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, in demselben Apparate mit absolutem Alkohol extrahiert, bis die abfliessende Lösung nur noch gelb, nicht mehr rötlich gefärbt erschien; alsdann wurde das Pulver in gläsernen Kolben mit ca. dem doppelten Gewicht 85—90%igem Alkohol mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf abgepresst. Die Tinkturen wurden durch Abdestillieren auf ca. die Hälfte eingedampft und filtriert. Beim Erkalten schieden sich voluminöse, aus feinen, gelblich weissen Nadeln bestehende Flocken aus, die durch Auflösen in heissem Wasser und Kochen mit Tierkohle geklärt und entfärbt wurden. Das wässerige Filtrat wurde in heissem Alkohol aufgefangen, wodurch beim Erkalten das Sinalbin in ansehnlichen, schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen erhalten wurde. Aus den Mutterlaugen konnten durch weiteres Einengen noch geringe Mengen Sinalbin gewonnen werden: die Hauptmenge jedoch hatte sich direkt beim Erkalten wegen der Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt bei vollständiger Erschöpfung $2^1/_2\%$.

[1]) Annalen 84, 27.

Eigenschaften: Das durch nochmaliges Lösen in Wasser und Filtrieren in heissen Alkohol umkrystallisierte Präparat besitzt eine schwach gelbliche Farbe und ist nicht gerade leicht löslich in kaltem Wasser, leicht hingegen in kochendem, schwer in Alkohol und unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 83—84°. Es enthält in diesem Zustande noch Krystallwasser, welches bei 100° leicht entweicht. Die Substanz erleidet allerdings dabei eine Veränderung, indem sie eine etwas gelbere Farbe annimmt und mit Chlorbaryum eine geringe Schwefelsäure-Reaktion liefert, während reines Sinalbin sich gegen Chlorbaryum ebenso wie das Sinigrin bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhält.

Die Will-Laubenheimersche Formel enthält noch ein Mol. Krystallwasser, wie nach den beim Sinigrin gemachten Erfahrungen zu erwarten war. Selbige haben zu ihrer Analyse ein über Schwefelsäure getrocknetes Präparat benützt. Zur Feststellung der Formel habe ich anfänglich die Substanz im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die dabei gefundenen Werte sprechen samt und sonders für eine Formel, welche ein Mol. Wasser weniger enthält, wie die Will-Laubenheimersche, wie nachstehende Analysen auf das Deutlichste beweisen:

1) 0,5002 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0569 g H_2O.
0,4433 g gaben beim Verbrennen im Bleichromatrohr 0,2231 g H_2O und 0,7948 g CO_2.
2) 0,8329 g verloren bei 100° 0,0936 g H_2O.
3) 0,3415 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1726 g H_2O und 0,6133 g CO_2.
4) 0,2754 g verloren bei 100° 0,0297 g H_2O.
0,2456 g gaben 0,1274 g H_2O und 0,4407 g CO_2.
5) 0,5189 g verloren bei 100° 0,0564 g H_2O.
0,4625 g gaben 0,2395 g H_2O und 0,8246 g CO_2.

	Gefunden:				Berechn. für $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5\,H_2O$:
	I.	II.	IV.	V.	
H_2O	11,36%.	11,24%.	10,82%.	10,87.	10,92%
	I.	III.	IV.	V.	
C	48,89	48,98	48,94	48,63.	
H	5,59	5,62	5,76	5,75.	

Berechn. für	$C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$	für $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$
C	47,87	49,05
H	5,85	5,72

Eine Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz bewies ferner, dass durch das Trocknen bei 100° trotz der eingetretenen Gelbfärbung und der ge-

ringen Zersetzung, welche sich durch das Auftreten der Schwefelsäurereaktion kund that, eine Veränderung in der Zusammensetzung des Moleküls nicht stattgefunden hat:

0,2933 g gaben 0,1632 g H_2O und 0,4711 g CO_2

Gefunden:		Berechn. für $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$
C	43,81	43,69
H	6,18	6,31

Von besonderem Werte musste es erscheinen, wenn es gelang, dem Sinalbin über Schwefelsäure sämtliches Krystallwasser zu entziehen. Die von Will und Laubenheimer gefundenen Daten lassen erwarten, dass vier Moleküle leicht entfernt werden können, während das letzte entweder gar nicht oder doch nur sehr schwierig entweichen dürfte.

0,5890 g wurden anhaltend über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach wenigen Tagen hatte das Gewicht um 0,0488 g abgenommen, welches etwa 4 Mol. Wasser entspricht, so dass der Rückstand die Zusammensetzung der Will-Laubenheimerschen Formel besitzen dürfte. Von da an nahm der Gewichtsverlust nur noch sehr langsam zu, innerhalb von acht Tagen nur wenige Milligramm und erst nach acht Wochen war das Gewicht konstant. Im Ganzen waren 0,0626 g verdunstet.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$.
H_2O	10,63	10,92.

Beim Stehen an der Luft in einem trockenen Zimmer nahm das trockene Präparat innerhalb zweier Tage 0,0322 g Wasser wieder auf = 5,47 % oder $2^1/_2$ Mol. Wasser; eine weitere Wasseraufnahme fand dabei nicht statt; erst als der Standort mit einem anderen, im Souterrain gelegenen vertauscht wurde, wurden auch die übrigen $2^1/_2$ Mol. Wasser innerhalb von 28 Tagen wieder gebunden. Die Gesamtaufnahme betrug 0,0661 g = 11,16 %, während 10,92 berechnet sind. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Sinalbins lag bei 138,5—140°. Das bei 100° getrocknete zeigte denselben Schmelzpunkt, nur war derselbe nicht so scharf, da bereits wenig über 100° eine Veränderung der Substanz, bestehend in teilweisem Zusammensintern, bemerkt wurde.

Auch die Elementaranalysen von Sinalbin, welches über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet wurde, weisen auf die Formel $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$ hin.

1. 0,4259 g verloren 0,0451 g H_2O und gaben 0,198 g H_2O und 0,6808 g CO_2.
2. 0,4296 g verloren über H_2SO_4 0,0457 g Wasser und gaben im Bleichromatrohr verbrannt 0,2002 g H_2O und 0,6869 CO_2.

	Gef. I.	Gef. II.	Ber. für $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$
H_2O	10,59	10,64	10,92
C	49,00	48,79	49,05 } wasserfrei.
H	5,81	5,77	5,72 } wasserfrei.

Das durch freiwillige Wasseraufnahme gewonnene obige Produkt wies dieselben Eigenschaften wie das ursprüngliche Präparat auf, besass denselben Schmelzpunkt und war gegen Chlorbaryum unempfindlich, so dass auf das exakteste die Richtigkeit der obigen Formel bewiesen ist, wie auch, dass die Will-Laubenheimersche noch ein Mol. Wasser enthielt. Gemäss der analogen Zusammensetzung des Sinalbins und Sinigrins war zu erwarten, dass ersteres ebenso wie letzteres gegen den polarisierten Lichtstrahl nicht unempfindlich sein würde. Eine Angabe haben darüber Will und Laubenheimer nicht gemacht. Zur Bestimmung des optischen Verhaltens löste ich eine aliquote Menge des lufttrockenen Sinalbins in Wasser auf; da diese Lösung etwas opalisierte und ziemlich intensiv gelb gefärbt war, kochte ich sie einige Zeit mit Tierkohle und versetzte das Filtrat mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, wodurch ich eine nur wenig gelbliche, vollkommen klare Lösung erhielt, worin d = 1,0131 und p = 5,1 war. Der polarisierte Lichtstrahl wurde bei einer Flüssigkeitsschicht von 100 mm 26′ nach links abgelenkt. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -8^0 23'$. $[\alpha]_D$ zeigt, wie bereits beim Sinigrin angedeutet wurde, eine überraschende Übereinstimmung mit dem spez. Drehungsvermögen des letzteren, nicht blos, dass beide nach links ablenken, — das ist eine Eigenschaft, die alle Glucoside, soweit sie daraufhin untersucht sind, zeigen — sondern dieses Drehungsvermögen ist auch vollständig proportional dem Zuckergehalt. Letzterer berechnet sich für Sinigrin, mit 1 Mol. H_2O krystallisiert, auf 43,38% $C_6H_{12}O_6$, für Sinalbin mit dem gleichen Krystallwasser auf 23,94%. Wird das spez. Drehungsvermögen des Sinigrin $[\alpha]_D = -913'$ angenommen, so berechnet sich nach der Gleichung

$$43{,}38 : 23{,}94 = 913 : X, \text{ für Sinalbin } [\alpha]_D = -8^0 24'.$$

Diese Übereinstimmung kann wohl kaum als auf einem Zufall beruhend angesehen werden, vielmehr dürfte derselben eine Gesetzmässigkeit zu Grunde liegen, die ihre Ursache in der völlig analogen Konstitution der Körper hat.

Letzteres findet auch vollauf Bestätigung durch das chemische Verhalten des Sinalbins gegen Myrosin, Silbernitrat und Quecksilberchlorid, welches dem des Sinigrins sehr ähnlich ist. Jedoch veranlasste mich eine Angabe in König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genussmittel, wonach der weisse Senf auch Sinigrin enthalten soll, ein grösseres Quantum (ein Pfund) weissen Senf nach der Behandlung mit Wasser, wobei ein Geruch nach Senföl nicht zu bemerken war, mit Wasserdämpfen längere Zeit zu destillieren. Das Destillat wurde in Ammoniakflüssigkeit aufgefangen. Ich bemerkte dabei, dass sich im Kühlrohr ein leichter Schwefel-Anflug absetzte und dass die Ammoniak-

flüssigkeit eine gelbe Farbe annahm. Mit Silbernitrat gab die letztere einen starken Niederschlag von Schwefelsilber, so dass a priori die Anwesenheit von Thiosinamin nicht ausgeschlossen erscheinen konnte. Beim Eindampfen des Destillates auf ein kleines Volumen verschwand jedoch die gelbe Farbe vollständig, während eine Abscheidung von Schwefel zu konstatieren war, auch gab die Lösung nur noch einen sehr geringen schwarzen Niederschlag mit Silbernitrat. Die gelbe Farbe des Destillates rührte also von Schwefelammonium her, das sich durch Auflösen des übergegangenen Schwefels in Ammoniak gebildet haben dürfte. Der freie Schwefel dürfte sich durch Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure gebildet haben, welche bei der Destillation des Senfsamens mit Wasserdämpfen sich zum Teil verflüchtigt. Der Rhodanwasserstoff stammt aus dem Sinalbinsenföl, welches leicht zersetzlich ist. Nach zweistündigem Destillieren schmeckte der Rückstand durchaus nicht mehr scharf. Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierte Lösung hinterliess beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, der weder mit Silbernitrat, noch mit Kupfer- oder Quecksilberchlorid die charakteristische Thiosinaminreaktion gab. Die Anwesenheit von Sinigrin muss daher für den weissen Senf als ausgeschlossen bezeichnet werden. Ebenso wenig konnte ich aber auch im schwarzen Senf die Gegenwart von Sinalbin nachweisen, obwohl das Auffinden desselben bei seiner grossen Krystallisationsfähigkeit keinerlei Schwierigkeiten hätte machen können. Die beiden Arten bilden also immer nur ein Glucosid.

Die Reaktionsgleichung für die Bildung des Sinalbinsenföls von der Formel $C_6H_4OH(_1)CH_2NCS(_4)$ ist nach der ermittelten Formel in nachstehender Weise abzuändern:

$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O = C_7H_7O \cdot NCS + C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}NO_5HSO_4.$$

Das Verhalten des Sinalbins gegen Silbernitrat interessierte mich nur so weit, als festzustellen war, ob das Sinalbin ebenso wie das Sinigrin bei Einwirkung von nur einem Mol. Silbernitrat eine lösliche Silberverbindung liefern würde, in der das Silber nicht ohne weiteres nachzuweisen wäre. Ein diesbezüglich angestellter Versuch hat aber die Bildung einer derartigen Verbindung nicht ergeben.

Von grösserer Wichtigkeit hingegen musste das Verhalten gegen Quecksilbersalze sein, da die Ausführungen von Will und Laubenheimer auf die Bildung einer Quecksilberverbindung hindeuten, welche die Elemente des Sinalbinsenföls, der Schwefelsäure und des Sinapins enthält.

Zur Darstellung dieser Verbindung haben Will und Laubenheimer auf eine Lösung von Sinalbin Quecksilberchlorid einwirken

lassen. Dabei erhielten sie ein Gemisch aus salzsaurem Sinapinquecksilberchlorid und eine Verbindung, welche die oben angegebenen Bestandteile enthielt. Durch Umkrystallisieren gelang es ihnen, die beiden Salze zu trennen, wenn auch anscheinend nicht ganz vollständig. Über die Natur der zweiten Verbindung haben sie sich kein definitives Urteil gebildet. Die Bestandteile derselben lassen nun vermuten, dass es sich um eine Verbindung handelt, welche der Silberverbindung des Sinigrins entspricht, die bei der Behandlung von einem Molekül Sinigrin mit einem Mol. Silbernitrat entsteht und mit dem *„Senfölsilbersulfat“* eine leicht lösliche, nicht krystallisierbare Doppelverbindung liefert, die an sich nicht isoliert werden kann. Deswegen musste diese Quecksilberverbindung von Wert sein und zwar nicht nur für die Kenntnis des Sinalbins, sondern auch gleichzeitig für die des Sinigrins. Die Darstellung dieser Verbindung habe ich in der Weise modifiziert, dass ich die Fällung nicht mit Quecksilberchlorid, sondern mit einer Lösung von neutralem Quecksilberoxydsulfat in verdünnter Schwefelsäure vornahm. Ich durfte so hoffen, der lästigen Beimengung von Sinapinquecksilberchlorid zu entgehen. Die Einwirkung verlief in der nämlichen Weise, wie Will und Laubenheimer für das Chlorid angeben: die Lösung blieb zunächst klar; allmählich entstand ein schwach gelblich gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag, der, als er sich nicht mehr vermehrte, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. Erwärmung befördert zwar die Abscheidung der Verbindung, doch habe ich davon abgesehen, da hierbei gleichzeitig eine reichliche Abscheidung von basischem Mercurisulfat stattfindet. Der ausgewaschene Niederschlag wurde sodann mit viel kochendem Wasser behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb, und die Mischung alsdann filtriert. Beim Erkalten schieden sich schwach gelbliche Nadeln aus, die getrocknet einen schönen Glanz und den Schm. P. 155—157^0 (unter Zersetzung, aber ohne Schwärzung) besassen. Die Zusammensetzung entsprach den von Will und Laubenheimer gefundenen Daten. Ich machte jedoch bei der Analyse die Bemerkung, dass das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefelquecksilber, welches zur Bestimmung der Schwefelsäure dienen sollte, mit Chlorbaryum zunächst keinen oder doch nur einen sehr geringen Niederschlag von Baryumsulfat gab, obwohl die Fällung in der Kochhitze und bei Gegenwart von viel Salzsäure vorgenommen wurde. Erst bei längerem Kochen fand allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat statt, jedoch blieben die gefundenen Werte immer noch hinter den berechneten nicht unbedeutend zurück. Es muss also angenommen werden, dass das Filtrat vom Schwefelquecksilber - Niederschlage zunächst keine Schwefelsäure enthält, sondern dass diese noch in der Form einer

Äthersäure vorliegt, welche erst allmählich beim Kochen mit Chlorbaryum zerfällt. Im Widerspruch damit steht allerdings die Angabe von Will und Laubenheimer, wonach durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber, Schwefel und das Nitril der Paraoxyphenylessigsäure abgeschieden werden, während saures Sinapinsulfat in Lösung bleibt, sowie auch die Thatsache, dass die in heissem Wasser gelöste Quecksilberverbindung beim Zusatz von Chlorbaryum direkt die Bildung von Baryumsulfat erkennen lässt. So wurden auch der berechneten Menge SO_3 sehr nahe kommende Werte gefunden, wenn die Schwefelsäure durch Fällen der Quecksilberverbindung mit Chlorbaryum bestimmt wurde.

Auch der von Will und Laubenheimer für H_2SO_4 (13,34) gefundene Wert bleibt hinter dem berechneten 14,58 um 1,24% zurück.

Analysen:

1) 0,328 g werden in Wasser aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Das gefällte HgS wurde in bromhaltiger Salzsäure gelöst und nochmals ausgefällt. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden 0,0575 g HgS und 0,0996 g $BaSO_4$ gefunden.

2) 0,3090 g gaben mit $BaCl_2$ gekocht 0,1066 g $BaSO_4$.
3) 0,2307 g „ „ „ „ 0,0802 g „
4) 0,6172 g „ „ „ „ 0,2094 g „

	Gefunden:				Berech. für $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$:
	I.	II.	III.	IV.	
Hg	15,11	—	—	—	14,88
SO_3	10,43	11,84	11,94	11,65	11,90.

Die Verbindung ist eine Mercuriverbindung; an Stelle des Radicals des Traubenzuckers ist $\frac{Hg}{2}$ eingetreten, das Sinapin ist nicht durch Quecksilber ersetzt, die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$2C_{30}H_{42}N_2S_2O_5 + HgSO_4 + 2H_2O = (C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg + 2C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4.$$

Es liegt also hier die Quecksilberverbindung vor, deren analoge Silberverbindung ich aus dem Sinigrin darzustellen versuchte. Die Schwerlöslichkeit derselben in Wasser, sowie auch das Verhalten gegen Natronlauge (Abscheidung von Quecksilberoxyd, aber nicht Schwefelquecksilber) weisen ebenso wie bei der Silberverbindung daraufhin, dass das Sinalbinsenföl nicht als solches in der Verbindung enthalten ist; vielmehr möchte ich auch hier die Existenz einer zweibasischen Säure annehmen, deren eines Wasserstoffatom — am Schwefelsäurerest — durch das Radical des Sinapins, deren anderes — am Schwefel — durch $\frac{Hg}{2}$ ersetzt ist. Einer Erklärung bedürftig ist noch das oben

erwähnte eigentümliche Verhalten der durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreiten Flüssigkeit gegen Chlorbaryum. Beim *„Senfölsilbersulfat“* fanden wir, dass beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure die erwartete Säure sofort zerfiel in Schwefelsäure, Schwefel und Cyanallyl. Bei der vorliegenden Quecksilberverbindung liegen die Verhältnisse aber so, dass durch Schwefelwasserstoff nicht die freie Säure gebildet werden konnte, sondern das saure Salz des Sinapins. Gerade also das H-atom der Ätherschwefelsäure bleibt vertreten. Es kann daher die grössere Beständigkeit nicht auffallen, sondern im Gegenteil nur eine wertvolle Stütze für die aufgestellte Formel liefern. Ich bin daher geneigt, obiger Quecksilberverbindung folgende Strukturformel zuzuerkennen:

$$\left[\begin{array}{l} O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{24}O_5 \\ | \\ C - S - \\ \| \\ N - CH_2 - C_6H_4OH \end{array}\right]_2 = Hg$$

dem Sinalbin selbst aber, wasserfrei, die Formel:

$$\begin{array}{l} O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{24}O_5 \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH\,(1 \cdot 4). \end{array}$$

Es lag nun der Gedanke nahe, aus dem Sinigrin eine analoge Verbindung darzustellen. Will und Körner haben eine Mercuroverbindung durch Versetzen mit Mercuronitratlösung erhalten. Als ich aber demgemäss eine wässerige Sinigrinlösung mit einer Lösung von Mercurisulfat versetzte, blieb die Flüssigkeit auch nach stundenlangem Stehen völlig klar. Beim Erwärmen fand allerdings eine ziemlich reichliche Abscheidung statt, aber schon die physikalischen Eigenschaften desselben deuteten darauf hin, dass dieselbe rein anorganischer Natur sein dürfte. Eine davon ausgefürte Analyse hat auch ergeben, dass nur ein basisches Mercurisulfat von der Zusammensetzung $3\,HgSO_4 + 4\,HgO$ vorlag.

1) 0,4168 g ergaben 0,3868 g HgS.
2) 0,2353 g „ 0,0987 g $BaSO_4$.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $3\,HgSO_4 + 4\,HgO$:
Hg	80,00	—	79,91
SO_3	—	14,40	13,70.

Verhalten gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd.

Das Verhalten des Sinigrins gegen Chlorbaryum und gegen Baryumhydroxyd entsprach, wie gezeigt wurde, vollständig dem einer Ätherschwefelsäure. Genau in derselben Weise verhält sich auch das

Sinalbin. Chlorbaryum ruft bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Aufkochen keine Bildung von Baryumsulfat hervor. Erst bei längerem Kochen (ca. zwölf Stunden) scheidet sich allmählich Baryumsulfat aus, während die Flüssigkeit stark saure Reaktion annimmt. Die dabei gebildeten Körper entsprechen den bei gleichem Behandeln aus dem Sinigrin gewonnenen, nur das hier für Chlorkalium Sinapinchlorid und für Crotonsäure die Paraoxyphenylessigsäure eintritt. Beim Destillieren des Reaktionsgemisches mit Natronlauge bildete sich ausserdem noch Trimethylamin als ein Zersetzungsprodukt des Sinapins resp. Cholins.

Das Verhalten gegen Baryumhydroxyd entsprach insofern dem des Sinigrins, als ebenfalls leicht eine Abscheidung von Baryumsulfat eintrat. Ein weiteres Verfolgen der Reaktion ist durch die Geruchlosigkeit des Sinalbinsenföls und die intensiv gelbe Farbe, die eine polarimetrische Bestimmung des eventuell abgespaltenen Traubenzuckers unmöglich machte, sehr erschwert, wenn nicht unausführbar. Versuche, eventuell gebildetes Senföl durch Ausschütteln mit Äther nachzuweisen, waren ohne sichern Erfolg. Das Verhalten gegen die Baryumverbindungen beweist daher nur, dass das Schwefelsäureradikal in derselben Weise gebunden ist, wie beim Sinigrin.

Sinapin.

Das Sinapin ist in Form seines sauren Sulfats von Will und Laubenheimer als ein Spaltungsprodukt des Sinalbins erkannt worden. Jedoch existieren schon frühere Angaben über das Sinapin als Rhodanid, die jedoch alle mit Ausnahme der Arbeit v. Babo und Hirschbrunns[1]) so ungenau sind und so unter einander differieren, dass wir eigentlich erst von v. Babo und Hirschbrunn etwas Eingehenderes über diese organische Base erfahren. Nach Angabe dieser Forscher existiert das Sinapin in Form seiner Sulfocyanverbindung in zwei verschiedenen Modifikationen, einer Eisenoxydsalze nicht rötenden und einer Eisenoxydsalze rötenden. Schon bei der Beschreibung der Darstellung des Sinalbins habe ich darauf hingewiesen, dass die erstere Modifikation gar kein Sinapinrhodanid ist, sondern vielmehr das Glucosid Sinalbin. Denn die von mir gewählte und äusserst bequeme Darstellungsweise des Sinalbins ist die von v. Babo und Hirschbrunn für das Sulfocyansinapin (nicht rötende Modifikation) angegebene. Die Eigenschaften des Sinalbins hinsichtlich seines Äusseren und der meisten seiner Reaktionen sind denen des Sulfocyansinapins in der

---

1) Annalen 84, 10 ff.

That so ähnlich, dass der Irrtum von v. Babo und Hirschbrunn leicht erklärlich ist, da sie wegen Mangel an Material eine Analyse nicht ausführen konnten. Hingegen muss es wunderbar erscheinen, dass sich dieser Irrtum bis zum heutigen Tage in der Litteratur hat erhalten können. Die Eigenschaften, welche Will und Laubenheimer dem Sinalbin zuschreiben, sind voll und ganz die des Eisenoxydsalz nicht rötenden Sulfocyansinapins, dass es schwer zu verstehen ist, dass Will, welcher der Arbeit v. Babo und Hirschbrunns über das Sulfocyansinapin nicht fern stand, diese Thatsache entgangen ist, um so mehr als Will und Laubenheimer in dem von Robiquet und Boutron Charlard dargestellten Sulfocyansinapin das Glucosid Sinalbin vermuteten. Auch die von Flückiger[1]) für die Eisen nicht rötende Modifikation als Beweis angeführte Reaktion, wonach unzerkleinerter weisser Senf mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat eingedunstet und mit Wasser aufgenommen wird, um eine Flüssigkeit zu erhalten, worin $Fe_2 Cl_6$ keine oder doch nur eine schwache Rötung hervorruft, während nach dem Kochen mit Kalkwasser und Ansäuern mit H Cl eine starke Rhodanreaktion eintritt, ist genau dieselbe, welche Will und Laubenheimer[2]) für das Sinalbin anführen, nur dass sie anstatt Kalkwasser Natronlauge in Anwendung bringen.

Meine Untersuchungen haben sogar ergeben, dass der weisse Senfsamen überhaupt kein Sulfocyansinapin enthält, auch nicht in Form eines anderen Salzes, sondern dass das Sinapin lediglich in der Form des Sinalbins in demselben präexistiert. Denn als ich nach dem von v. Babo und Hirschbrunn angegebenen Verfahren (I) Sulfocyansinapin zu gewinnen suchte, erhielt ich nur das Glucosid, auch die sauer reagierenden Mutterlaugen von letzterem enthalten kein oder doch nur Spuren von Sulfocyansinapin, wenn man dieselben vorsichtig eindampft (am besten im Vakuum), obschon mit Eisenchlorid eine ziemlich starke Rhodanreaktion eintritt. Wenigstens vermochte ich durch Zusatz von Rhodankalium keine Abscheidung zu erzielen. Diese Mutterlaugen gaben mit Chlorbaryum kaum eine Schwefelsäurereaktion: wurden dieselben aber stark eingedampft und dann nach dem Verdünnen mit Wasser von neuem auf Schwefelsäure geprüft, so wurde eine intensive Reaktion erhalten. Nunmehr verursachte auch Rhodankalium die Abscheidung von Sulfocyansinapin. Ich möchte hieraus den Schluss ziehen, dass alles Sinapin, welches aus dem weissen Senf in Form des Rhodanides gewonnen wird, als ein

---

1) Flückiger und Hanbury: Pharmacographia, 2 ed. London 1879. pag. 70. u. Handw. d. Chem. VI, 791 Braunschweig 1894.

2) Annal. 199, 154.

Zersetzungsprodukt des Sinalbins anzusehen ist. Die zweite von v. Babo und Hirschbrunn für die Darstellung grösserer Mengen von Sulfocyansinapin empfohlene Darstellungsweise trägt diesen Verhältnissen vollständig Rechnung. Sie erhielten so zunächst eine Lösung von Sinalbin, das bei dem starken Eindampfen in saures Sinapinsulfat, Senföl und Zucker zerfiel. Durch Zersetzung des Senföls entstand Rhodanwasserstoff, durch Zersetzung eines Teiles des Sinapins Cholin, welches dem unzersetzten Sinapin Schwefelsäure zur Bildung von Sulfat entzog, wodurch nunmehr die Rhodanwasserstoffsäure mit Sinapin in Reaktion treten konnte. Hierdurch erklärt sich auch, dass durch einen Zusatz von Rhodankalium neue Mengen von Sinapinrhodanid gewonnen werden konnten. Diese Bildung verlief nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4 + 2KCNS = C_{16}H_{24}NO_5 \cdot SC|N + K_2SO_4 + HSCN.$$

Hingegen enthält der schwarze Senfsamen Sinapin und zwar erhält man dasselbe durch Auskochen des zerkleinerten Samens mit 85 % igem Alkohol in Form des sauren Sulfats. Wie ich bei der Darstellung des Sinigrins bereits erwähnte, gaben die nach Will und Körner gewonnenen alkoholischen Auszüge des Senfsamens mit Wismutjodidjodkalium eine starke Alkaloidreaktion, während mit Eisenchlorid keine auf die Anwesenheit von Rhodaniden deutende Rötung erhalten wurde. Das Extrakt reagierte sauer und gab mit Chlorbaryum eine starke Schwefelsäurereaktion. Auf Zusatz von überschüssigem Rhodankalium schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich als Sinapinrhodanid erwies. Da ich andere Säuren nicht nachzuweisen vermochte, konnte daher das Sinapin nur in Form des sauren Sulfates in dem Extrakt enthalten sein. Ob es als solches in dem Senfsamen selbst existiert, muss ich dahingestellt sein lassen und verweise dabei nur auf die dem Sinigrin beigegebene Schlussbetrachtung über das Verhalten des Senfsamens bei Gegenwart von Calciumcarbonat bezüglich der Senfölausbeute. Dass es mir nicht gelungen ist, aus schwarzem Senfsamen Sinalbin zu erhalten, habe ich bereits bei den Ausführungen über dieses Glucosid angegeben; da ferner das alkoholische Extrakt keinen Rhodanwasserstoff enthielt, der sich bei der Zersetzung von Sinalbin stets bildet, so halte ich es für ausgeschlossen, dass das Sinapin im schwarzen Senf ein Zersetzungsprodukt von Sinalbin wäre. Die Verarbeitung der alkoholischen Extrakte auf Sinapinrhodanid erwies sich so lohnend, dass ich sämtliches Alkaloid, welches ich zu den untenstehenden Versuchen verwendet habe, aus den sonst nutzlos abfallenden Extrakten darzustellen vermochte und von dem v. Baboschen Verfahren (11) ganz Abstand nahm. Nur eine kleine Menge habe ich aus weissem Senf gewonnen, um dasselbe mit dem aus

schwarzem Senf erhaltenen vergleichen und identifizieren zu können. Das eingeschlagene Verfahren war folgendes:

Die alkoholischen Extrakte wurden durch Abdestillieren von Alkohol befreit, auf dem Dampfbade zum Sirup eingedampft und mit Benzin zur Abscheidung von beigemengtem Fett ausgeschüttelt. Die fettfreie Lösung wurde sodann mit Wasser verdünnt, um harzige Substanzen nach Möglichkeit abzuscheiden und nach vorangegangener Filtration von neuem zum dünnen Sirup eingedampft. Hierauf wurde Rhodankalium in reichlichem Überschuss zugesetzt und die Flüssigkeit, aus welcher sich schon nach kurzer Zeit bräunliche Kryställchen abschieden, mehrere Wochen sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rohe Sulfocyansinapin wurde abgesaugt und mehrmals abwechselnd aus kochendem Wasser unter Anwendung von Tierkohle und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Angaben v. Babo und Hirschbrunns, dass das reine Sulfocyansinapin bei weitem schwerer löslich ist, als das unreine, kann ich nur bestätigen. Besonders instruktiv in dieser Hinsicht war folgendes, mehrmals beobachtete Verhalten.

Unreines Sinapinrhodanid wurde in kochendem Wasser gelöst und mit frisch geglühter Tierkohle einige Augenblicke gekocht. Plötzlich erstarrte während des Kochens die gesamte Lösung zu einem dicken Brei, der aus feinen, weissen Nadeln von Sulfocyansinapin bestand und erst durch Zusatz von grösseren Mengen Wasser wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Das Sinapinrhodanid ist auch in völlig reinem Zustande stets noch etwas gelblich gefärbt. Die Krystallform ist je nach der Konzentration der Lösungen, aus der es sich abscheidet, eine verschiedene. Meistens erhält man es in lockeren, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmassen, während es sich beim langsamen Krystallisieren aus verdünnten Lösungen mitunter in ansehnlichen, durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln abscheidet. Die Zusammensetzung der beiden Formen ist aber dieselbe.

Im lufttrocknen Zustande enthält es noch ein Mol. Krystallwasser, welches bei 100^0 leicht entweicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 178^0, wenn lufttrocken, bei 179^0, wenn wasserfrei. Was nun die Formel des Sinapinrhodanids betrifft, so existieren darüber noch verschiedene Angaben. Nach v. Babo und Hirschbrunn kommt demselben die Zusammensetzung $C_{17}H_{25}N_2SO_5$ zu, während entsprechend der von Will und Laubenheimer angegebenen Bisulfatformel dieselbe ein Atom Wasserstoff weniger enthalten muss. Die obige Formel ist auch offenbar unrichtig. Das Sinapin, als freie Base, ist nach den Spaltungsprodukten als der Ester der Sinapinsäure mit dem Cholin aufzufassen, so dass demselben also die Formel

$$N(CH_3)_3 \begin{cases} C_2H_4O \cdot C_{11}H_{11}O_4 \\ \\ OH \end{cases} = C_{16}H_{25}NO_6$$

zukommen muss. Als quaternäre Basis liefert dasselbe jedoch mit Säuren unter Austritt von Wasser Salze, so dass beispielsweise für das Rhodanid die Formel $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot SCN$ aufzustellen ist. Die von dem Rhodanid ausgeführten Analysen lieferten gut auf diese Formel passende Werte:

1) 0,5910 g verloren bei 100° 0,0277 g Wasser.

2) 0,1864 g verbrauchten 4,8 cc $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ bis zum Eintritt der Endreaktion (Restbestimmung).

3) 0,2604 g des wasserfreien Salzes gaben nach Carius 0,1694 g $BaSO_4$.

4) 0,3746 g verloren bei 100° 0,0166 g Wasser.
0,3580 g des getrockneten Salzes lieferten 0,7238 g CO_2 und 0,2064 g H_2O.

5) 0,2422 g des getrockneten Salzes gaben 0,4909 g CO_2 und 0,1449 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot SCN + H_2O$:	
H_2O	4,69	—	—	4,43	—	H_2O	4,66
HSCN	—	15,19	—	—	—	HSCN	15,28
S	—	—	8,93	—	—	S	8,7 (wasserfrei)
C	—	—	—	55,14	55,28	C	55,43 (wasserfrei)
H	—	—	—	6,41	6,65	H	6,52 (wasserfrei)

Das in derben Nadeln krystallisierte Salz besass denselben Schmelzpunkt und enthielt ebenfalls ein Mol. Wasser. 0,3454 g verloren 0,017 g $H_2O = 4,92\%$.

Das zum Vergleich aus weissem Senf dargestellte Sulfocyansinapin war völlig identisch mit dem aus schwarzem Senf gewonnenen. Der Schmelzpunkt lag bei 178°—179°. 0,3622 g verloren bei 100° 0,0173 g = 4,77% H_2O. Beim Stehen an der Luft wird das Krystallwasser wieder völlig aufgenommen und zwar innerhalb 24—48 Stunden.

Die freie Base lässt sich, wie v. Babo und Hirschbrunn bereits angeben, nicht isolieren, da sie unter Wasseraufnahme leicht in die beiden Komponenten zerfällt. Daher konnten andere Salze nicht in der üblichen Weise dargestellt werden. Hingegen kommt man leicht zu demselben, wenn man das Sinapinrhodanid nach Angabe v. Babos in Alkohol löst und durch Zusatz überschüssiger conc. Schwefelsäure in das beim Erkalten auskrystallisierende Bisulfat überführt und dieses als Ausgangsmaterial für die anderen Salze benützt.

Saures Sinapinsulfat.

$C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4 + 2\,H_2O$.

Das saure Sulfat krystallisiert aus Alkohol in rectangulären Plättchen mit zwei Mol. Wasser. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt bei 186—188°, wasserhaltig bei 126,5—127,5° unter Zersetzung. Versetzt man die wässerige Lösung mit conc. Schwefelsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit fast das gesamte Salz unverändert, ebenfalls mit zwei Mol. Wasser wieder aus, so dass dieses Verhalten zur Reinigung benützt werden kann.

Analysen:

1) 0,509 g verbrauchten bis zur eintretenden Gelbfärbung 11,16 cc $\frac{n}{10}$ KOH (neutrale Reaktion).

2) 0,4832 g des durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ausgeschiedenen Präparates verbrauchten 10,62 cc $\frac{n}{10}$ KOH.

3) 1,1418 g verbrauchten bis zur eintretenden Gelbfärbung 6,4 cc einer Barytlösung, von der 25,35 cc 10 cc $\frac{n}{1}$ Säure entsprachen.

4) 0,7188 g verloren bei 100° 0,0594 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4 + 2\,H_2O$:
	I	II	III	IV	
H_2SO_4	10,75	10,77	10,84	—	11,06
H_2O	—	—	—	8,26	8,13

Die durch Titration ermittelte Säure entspricht der Hälfte der Gesamtsäure. Ein Zusatz eines Indikators ist dabei nicht nötig, da das Sinapin selbst in freiem Zustande eine intensiv gelbe Farbe besitzt, während die Salze fast farblos sind. Auf die Eigentümlichkeit der neutralen Sinapinsalze auf Zusatz von Spuren einer Base sofort gelb zu werden, machen auch v. Babo und Hirschbrunn aufmerksam. Die Empfindlichkeit derselben ist eine so ausserordentliche, dass man sie mit grossem Erfolg als Indikator benützen kann, wo andere Indikatoren versagen, z. B. bei der Titration von Ammoniaksalzen bei Anwendung von $\frac{n}{100}$ Lösungen, wo Rosolsäure längst versagt. Die Carbonate wirken wie freie Basen, die dabei entweichende Kohlensäure ist ohne schädigenden Einfluss. Ein Nachteil ist nur, dass die Endreaktion nicht sehr beständig ist, da die Färbung verschwindet, sobald das freie Sinapin durch Wasseraufnahme in Cholin und Sinapinsäure übergegangen ist.

Das Bisulfat ist ein bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze. v. Babo und Hirschbrunn lehren dieselben durch Umsetzung mit den entsprechenden Baryumsalzen gewinnen. Als vorteilhafter habe ich folgendes Verfahren ermittelt:

Das Bisulfat wird in Wasser gelöst, und solange tropfenweise mit Barytwasser aus einer Bürette versetzt, bis eine eben bestehen bleibende gelbe Färbung eintritt; alsdann wird die Säure, deren Salz man darstellen will, hinzugegeben, und dann nochmals soviel Barytwasser, als zum Auftreten der Gelbfärbung erforderlich war. Man erhält so Lösungen der betreffenden Salze, welche nicht durch Baryumsalze verunreinigt sind.

Neutrales Sinapinsulfat.

$(C_{16}H_{24}NO_5)_2SO_4 + 5\,H_2O.$

Das neutrale Sulfat erhält man in wässeriger Lösung, wenn man das saure Sulfat mit Barytwasser bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt; dasselbe ist aus wässeriger Lösung kaum krystallisiert zu erhalten. Beim Eindunsten über Schwefelsäure resultiert nur eine ziemlich hygroskopische, gelbliche Krystallmasse. Hingegen krystallisiert es schön und leicht, wenn man diese Masse in kochendem starken Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist nicht mehr hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt bei 193°. Im lufttrocknen Zustande enthält das Salz 5 Mol. Krystallwasser, von denen es $4^1/_2$ Mol. ziemlich leicht abgiebt, während das letzte halbe Mol. nur schwierig zu entfernen ist, wobei das Salz selbst eine teilweise Zersetzung erleidet. Das neutrale Sulfat ist überhaupt ziemlich unbeständiger Natur. Als eine wässerige Lösung desselben auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft wurde, ging es zum Teil in einen in Wasser unlöslichen Körper über, der mit Chlorbaryum keine Schwefelsäurereaktion gab, aber Schwefel enthielt und in Alkohol leicht löslich war. Eine ähnliche Zersetzung scheint auch bereits beim Trocknen im Dampftrockenschrank zum Teil vor sich zu gehen. Wenigstens haben die mit getrockneter Substanz ausgeführten Schwefelsäurebestimmungen stets zu niedrige Werte geliefert, während sie bei Anwendung lufttrockner Substanz genügend mit der Formel übereinstimmten.

Analysen:

1) 0,2545 g verloren über H_2SO_4 0,0261 g H_2O und gaben 0,069 g $BaSO_4$.
2) 0,4816 g verloren bei 100° längere Zeit getrocknet 0,0546 H_2O und gaben 0,1299 g $BaSO_4$.
3) 0,3346 g verloren über H_2SO_4 0,0342 g H_2O.
4) 0,3284 g verloren über H_2SO_4 0,0330 g H_2O.
5) 0,5146 g lufttrockner Substanz gaben 0,1512 g $BaSO_4$.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O:	10,25	11,35	10,2	10,05	—
SO_3:	9,31	10,46	—	—	10,09

Berechnet für $(C_{16}H_{24}NO_5)_2SO_4$

	$+ 4\frac{1}{2}H_2O$	$+ 5H_2O$	wasserfrei:
H_2O	10,16	11,17	—
SO_3	—	9,93	11,17

Beweisend für die Richtigkeit der Formel sind die mit über H_2SO_4 getrockneter Substanz ausgeführten Elementaranalysen:

1) 0,3004 g gaben 0,5829 g CO_2 und 0,1812 g H_2O.
2) 0,2954 g „ 0,5714 g „ „ 0,1772 g „

Gefunden:		Berechn. für $(C_{16}H_{24}NO_5)_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$
I.	II.	
C: 52,92	52,74	52,97
H: 6,72	6,64	6,74

Sinapinjodid.

$$C_{16}H_{24}NO_5 \cdot J + 3H_2O.$$

Das jodwasserstoffsaure Sinapin ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem etwas leichter. Es krystallisiert mit drei Mol. Wasser, die es sehr leicht über Schwefelsäure abgiebt. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt bei 178—179°

1) 0,4779 g verloren über Schwefelsäure 0,0517 g H_2O.
2) 0,1571 g getrockneter Substanz verbrauchten 3,572 cc $\frac{n}{10}$ Silbernitrat (Restbestimmung).

Gefunden:			Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot J + 3H_2O$
	I.	II.	
H_2O	10,82	—	11,00
J	—	28,88	29,08 wasserfrei.

Aus den Mutterlaugen krystallisierten rotbraun gefärbte Nadeln aus, die anscheinend etwas Jod in Form eines Perjodids enthielten. Um ein derartiges rein darzustellen wurde ca. ein halbes Gramm des Jodides mit alkoholischer Jodlösung einige Stunden in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Es resultierte eine fast schwarze plastische Masse, die mit Jodkaliumlösung gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet wurde: blauschwarze, amorphe, spröde Masse. Das Jod liess sich hierin nicht in der üblichen Weise durch Behandeln mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung bestimmen, da allmählich eine intensiv braunrote Farbe mit starker, grünlicher Fluorescenz eintrat.

Sinapinbromid.

$C_{16}H_{24}NO_5 \cdot Br + 3 H_2O$.

Das bromwasserstoffsaure Salz des Sinapins krystallisiert in fast farblosen, leicht in Wasser löslichen Nadeln, die ebenfalls drei Mol. Wasser enthalten. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz unverändert durch starke Bromwasserstoffsäure in glänzenden Nadeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes liegt bei 90—92°, das wasserfreie schmolz nicht scharf bei 107—115°.

1) 0,5194 g verloren über H_2SO_4 0,0632 g H_2O.

2) 0,2039 g des über H_2SO_4 getrockneten Salzes verbrauchten 5,3 cc $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ (Restbestimmung).

3) 0,1338 g der getrockneten Substanz verbrauchten 3,4 cc $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

4) 0,2008 g des durch HBr gefällten Salzes verloren über H_2SO_4 0,0247 g H_2O.

5) 0,1586 g des durch HBr gefällten und getrockneten Salzes verbrauchten 4,05 cc $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

	Gefunden:					Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_5Br$.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$+ 3 H_2O$	wasserfrei
H_2O:	12,17	—	—	12,30	—	H_2O: 12,16	—
Br:	—	20,79	20,33	—	20,43	Br: —	20,51

Sinapinchlorid.

$C_{16}H_{24}NO_5 \cdot Cl$.

Während das Jodid und Bromid des Sinapins mit Leichtigkeit krystallisiert erhalten werden konnten, bot die Gewinnung des Chlorides unerwartete Schwierigkeiten. Dasselbe war in Wasser und absolutem Alkohol so leicht löslich, dass nur geringe Mengen undeutlich krystallisiert erschienen. Auch durch Überschichten der absolutalkoholischen Lösung mit Äther oder Versetzen der wässerigen Lösung mit rauchender Salzsäure wurden keine Krystalle erzielt. Die rauchende Salzsäure wirkte sogar offenbar zersetzend auf das Sinapin. Es konnte nämlich aus der Lösung durch Kochen mit Barytwasser keine Sinapinsäure mehr gewonnen werden. Auch das Gold- und Platindoppelsalz waren nicht in reinem Zustande erhältlich. Goldchlorid schied einen braunen amorphen Niederschlag aus, der sofort abgesogen und mit etwas Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Bei eintägigem Stehen über Schwefelsäure war er zu einer braunschwarzen harzigen Masse zusammengeschmolzen. Platinchlorid verursachte einen gelben amorphen Niederschlag, der in Salzsäure leicht

löslich ist. Bald eintretende Dunkelfärbung der Lösung deutete auf eine Reduktion des Platinchlorids zu Platinchlorür hin. Ein analysierbares Doppelsalz wurde nicht erhalten.

Sinapinnitrat.

$$C_{16}H_{24}NO_5\ NO_3 + 2H_2O.$$

Das salpetersaure Sinapin ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in gelblichen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt offenbar sehr niedrig, weit unter 100°, doch konnte er nicht bestimmt werden, da das Salz beim Zerreiben zu Klumpen zusammenballte. Es enthält anscheinend zwei Mol. Krystallwasser, die es leicht im Dampftrockenschrank abgiebt. Der gefundene Wert ist zwar etwas höher, doch dürfte das auf die hygroskopische Beschaffenheit des Salzes zurückzuführen sein.

Analyse:

0,2486 g der lufttrocknen Substanz verloren unter Schmelzen bei 100° 0,233 g H_2O.

Gef.	Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot NO_3 + 2H_2O$.
H_2O: 9,33.	8,82.

Die Konstitution des Sinapins.

Durch die Arbeit von v. Babo und Hirschbrunn ist die Konstitution des Sinapins bereits soweit festgestellt, dass es als der Ester des Cholins mit der Sinapinsäure aufzufassen ist. Diese Forscher haben durch Barytwasser leicht die Verseifung des Äthers erreicht und die Eigenschaften der beiden Komponenten, sowie ihre chemische Zusammensetzung sehr eingehend studiert. Darnach gestaltet sich jedoch die Formel in folgender Weise:

$$\underset{\text{Cholin}}{N\begin{cases}C_2H_4OH\\ \equiv(CH_3)_3\\ OH\end{cases}} + \underset{\text{Sinapinsäure}}{C_{11}H_{12}O_5} = N\begin{cases}C_2H_4O\cdot C_{11}H_{11}O_4\\ \equiv(CH_3)_3\\ OH\end{cases} + H_2O$$

und nicht, wie bisher angenommen wurde:

$$N\begin{cases}C_2H_4OH\\ \equiv(CH_3)_3\\ OH\end{cases} + C_{11}H_{12}O_5 = C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O.$$

Für die Bildung einer Verbindung von der Formel $C_{16}H_{23}NO_5$ müsste angenommen werden, dass das Phenolhydroxyl des Sinapinsäure-

radikals mit dem Hydroxyl am Stickstoff in Reaktion unter Austritt von Wasser tritt (Betainformel), eine Annahme, die völlig willkürlich ist und jeden stichhaltigen Grund entbehrt.

Sinapinsäure.

Während die Natur des Cholins durchaus aufgeklärt ist, ist dies bei der Sinapinsäure noch nicht der Fall. Durch die Arbeit von v. Babo und Hirschbrunn ist nur die empirische Formel konstatiert worden, während es noch zweifelhaft gelassen wird, ob die fragliche Säure ein- oder zweibasisch ist. Darüber giebt die von Remsen und Coale[1]) ausgeführte Untersuchung einigen Aufschluss. Dieselben konstatierten, dass die Sinapinsäure mit Baryumcarbonat ein neutrales Salz liefert, welches sich von zwei Mol. Säure durch Ersatz von je einem Carboxylwasserstoff ableitet. Das durch Kochen des Sinapinrhodanids mit Barytwasser dargestellte ist als ein basisches Salz aufzufassen. Die Säure ist demnach einbasisch, aber zweiatomig. Die Gegenwart einer freien Hydroxylgruppe ist von Remsen und Coale durch Acetylierung nachzuweisen versucht worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben sie an, Pyrogallol erhalten zu haben. Auf Grund dieser Befunde betrachten diese Forscher die Sinapinsäure als Butylengallussäure von der Formel $C_6H_2(O_2=C_4H_8)OH \cdot COOH$. Über die Stellung der freien Hydroxylgruppe und der nach ihrer Annahme durch Butylen ätherifizierten anderen beiden Hydroxylgruppen zur Carboxylgruppe fehlt jedoch jeder Anhalt. Die Kalischmelze beweist nur, dass die drei Hydroxylsauerstoffatome einander benachbart sind. Ebenso wenig ist die Existenz der Butylengruppe irgend wie sicher gestellt. Die Angaben Remsen und Coales bedürfen also noch sehr der Bestätigung, ehe auf Grund derselben eine Konstitutionsformel für die Sinapinsäure aufgestellt werden kann. Aus diesem Grunde habe ich die nachstehenden Untersuchungen ausgeführt.

Bei der Darstellung bin ich der von v. Babo und Hirschbrunn angegebenen, durch Remsen und Coale modifizierten Vorschrift gefolgt, wobei ich ohne Mühe zu einer schwach gelblich gefärbten Säure gelangte, die aus Alkohol umkrystallisiert, in gelblichen, mattglänzenden Nadeln oder auch Plättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 191° bis 192°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprachen den bisherigen Angaben, nur ist die Sinapinsäure nicht unlöslich in Äther, sondern nur schwer löslich, kann aber aus der wässerigen Lösung durch Äther ausgeschüttelt werden.

---

[1]) Ber. 1884. Ref. S. 230.

Die durch Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung entsprach der von v. Babo und Hirschbrunn aufgestellten Formel:

0,3094 g gaben beim Trocknen nichts ab und lieferten 0,6667 g CO_2 und 0,1450 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$:
C 58,77	58,93
H 5,21.	5,35.

Bei der Ermittlung der Konstitution handelte es sich in erster Linie um die Feststellung, ob thatsächlich eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe in der fraglichen Säure enthalten ist. Von der Darstellung von Salzen habe ich wegen der Unbeständigkeit derselben Abstand genommen und die Anwesenheit der Carboxylgruppe durch Darstellung eines Esters nachzuweisen versucht.

Sinapinsäureäthylester.

$$C_{11}H_{11}O_5 \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Ein Gramm Sinapinsäure wurde in ca. 10 cc absolutem Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas bis zur Sättigung behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig auf ein kleines Volumen eingedampft und sodann mit Wasser versetzt, wodurch eine milchige Trübung entstand, die durch Zusatz von Alkohol wieder beseitigt wurde. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei dünner Plättchen, die abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden, wodurch die Verbindung in rein weissen, glänzenden Schuppen erhalten wurde. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und auch in Äther. Der Schmelzpunkt lag bei 80—81°. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure nahm der Äther eine klebrige, zähe Beschaffenheit an, während die lufttrockene Substanz sich leicht zerreiben liess. Es beruht dies auf der Abgabe von Krystallwasser. An der Luft wird das Krystallwasser allmählich wieder aufgenommen, wodurch die ursprüngliche Beschaffenheit wieder hergestellt wird. Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_{11}H_{11}O_5 \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

1) 0,2590 g verloren bei 50° 0,0175 g H_2O.
2) 0,2368 g wasserfreier Substanz gaben 0,531 g CO_2 und 0,1327 g H_2O.

	Gefunden: I	Gefunden: II	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5 \cdot C_2H_5 + H_2O$:
H_2O:	6,76	—	6,66
C:	—	61,73	61,90 } wasserfrei.
H:	—	6,28	6,35 } wasserfrei.

Die Bildung des Monoäthylesters beweist die Existenz einer Carboxylgruppe, somit, dass die Sinapinsäure in der That einbasisch ist.

Acetylsinapinsäure.

Die Acetylierung der Sinapinsäure ist bereits von Remsen und Coale ausgeführt worden. Sie erhielten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid eine bei 281° schmelzende Verbindung, von der sie eine Elementaranalyse ausführten, die für eine Monoacetylverbindung gut passende Werte lieferte, weshalb sie auf den Eintritt einer Acetylgruppe schlossen. Dagegen wird jedoch von dem Referenten in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft[1]) mit Recht eingewendet, dass die Elementaranalyse keinen Aufschluss über die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen zu geben vermag. Es berechnet sich nämlich für:

	1) Sinapinsäure:	2) Monoacetylsps.:	3) Diacetylsps.:
C =	58,93	58,65	58,44
H =	5,36	5,26	5,20.

Die Zahl der Acetylgruppen kann daher mit Sicherheit nur durch Abspaltung der Essigsäure und Bestimmung derselben ermittelt werden. Der in den Referaten angegebene Schmelzpunkt der acetylierten Verbindung weist allerdings auf die Veränderung der ursprünglichen Substanz hin, doch kaum auf die Bildung einer Acetylverbindung, die gewöhnlich niedriger schmilzt, als die Grundsubstanz. Eine Wiederholung des Versuchs erschien daher geboten.

Zwei Gramm Sinapinsäure wurden mit 0,2 g Natriumacetat und 16 g Essigsäureanhydrid vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Dampfbade bis fast zur Trockne eingedampft und mit Essigäther aufgenommen, wobei es sich leicht mit brauner Farbe löste. Beim Verdunsten desselben verblieb eine bräunliche, krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther gereinigt wurde. Die erhaltene Verbindung hielt mit grosser Hartnäckigkeit Essigäther zurück. Selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum war der Geruch nicht völlig verschwunden, auch enthielt sie noch geringe Mengen von Natriumacetat. Eine mit derartigem Materiale ausgeführte Acetylbestimmung lieferte daher auch einen um mehrere Prozente zu hohen Wert. Das Präparat wurde nochmals umkrystallisiert und dann bei 100° getrocknet. Dasselbe schmolz bei 181—187°, also nicht sehr scharf, aber vom Beginn des Schmelzens an gerechnet genau 100° niedriger als Remsen und Coale angeben.

Zur Acetylbestimmung wurden 0,3412 g ca. eine halbe Stunde mit Magnesiamilch gekocht, nach dem Filtrieren mit Phosphorsäure angesäuert

---

[1]) Ber. 1884. Ref. S. 230. Die Originalarbeit konnte leider nicht beschafft werden.

und im Dampfstrom destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Zur Sättigung der Essigsäure waren 12,85 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge erforderlich.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5 \cdot CH_3CO$:
CH_3CO: 16,19.	16,17.

Hierdurch ist der Eintritt einer Acetylgruppe bewiesen. Die Acetylsinapinsäure unterschied sich ausser durch den Schmelzpunkt und die Leichtlöslichkeit in Essigäther vor allem durch das Verhalten gegen Eisenchlorid von der Sinapinsäure. Während letztere eine schön himbeerrote Färbung mit Eisenchlorid liefert, wird die Acetylverbindung durch letzteres nicht verändert.

Es weist dies darauf hin, dass die Acetylsinapinsäure keine freien Hydroxylgruppen mehr enthält, auf deren Anwesenheit bekanntlich die Farbentönung zurückzuführen ist.

Da durch diese Versuche bestätigt wird, dass die Sinapinsäure einbasisch und zweiatomig ist, gewann die Annahme Remsen und Coales an Wahrscheinlichkeit.

Bei einer Wiederholung der Kalischmelze habe ich allerdings kein Pyrogallol nachweisen können. Das Verhalten gegen Eisenchlorid wies eher auf die Anwesenheit von Oxyhydrochinon hin, da die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid eine grünliche Färbung lieferte, die auf Zusatz von Ammoniumcarbonat in rotviolett bis blauviolett überging. Jedoch lege ich dem keinen Wert bei, da durch Schmelzen mit Kali häufig eine Umlagerung des Moleküls stattfindet. War jedoch die Annahme von Remsen und Coale richtig, so stand zu erwarten, dass starke Jodwasserstoffsäure die Butylengruppe abzuspalten imstande sein würde, unter gleichzeitiger Bildung von Gallussäure.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Sinapinsäure.

ca. 1 g Sinapinsäure wurde unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor mit Jodwasserstoffsäure vom sp. Gew. 1,7 in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Noch bevor dieser Punkt erreicht war, machte sich ein chloroformähnlicher Geruch bemerkbar. Nach zehn Minuten wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nahm einen bräunlichen Körper auf, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte und sehr leicht löslich in Wasser war. Auf Zusatz von Eisenchlorid entstand eine bräunliche Farbe, die beim Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat in schön indigoblau überging, Eigenschaften, die der Gallussäure nicht zukommen. Auf dem Filter war ausser dem Phosphor noch eine gelbbraune Substanz zurückgeblieben, die in Ammoniak mit intensiv violett-

roter Farbe löslich war und sich auf Zusatz von Salzsäure wieder in bräunlich gelben Flocken ausschied. In Wasser waren dieselben und ebenso in Alkohol und Äther nahezu völlig unlöslich, konnten also ebenso wenig aus Gallussäure oder einer damit verwandten Verbindung bestehen. Das Auftreten des chloroformartigen Geruches beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure machte andererseits sehr unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung desselben Butylenjodid gebildet wurde, da dieses erst bei 115—116° i. Vak. siedet, während sich über den Siedepunkt desselben bei gewöhnlichem Druck überhaupt keine Angaben vorfinden. Viel wahrscheinlicher war, dass der eigentümlich süssliche Geruch von einer kohlenstoffärmeren Jodverbindung herrührte. Die grosse Flüchtigkeit derselben liess hoffen, dass eine Bestimmung nach Zeisel[1]) zum Ziele führen würde. Da die Bildung von Jodsilber sehr rasch vor sich ging, war anzunehmen, dass das übergehende Jodalkyl sehr flüchtiger Natur sei; deswegen ist es in nachfolgenden Bestimmungen auf Methoxylgruppen umgerechnet.

1) 0,3078 g lieferten 0,6252 g AgJ
2) 0,2600 g „ 0,5347 g „

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für 2 (OCH_3):
(OCH_3)	26,71.	27,13.	27,67.

Es blieb nun zu beweisen, dass das übergehende Jodalkyl thatsächlich Jodmethyl war. Zu dem Zwecke musste dasselbe als solches aufgefangen und durch Analyse und Siedepunkt charakterisiert werden. Es wurden 2 g Sinapinsäure in der nämlichen Weise mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt, die übergehenden Anteile unter Wasser aufgefangen und dann durch einen Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nach dem Entwässern und Entsäuern durch ein Körnchen Kaliumcarbonat wurde der Siedepunkt nach der von Schleiermacher[2]) empfohlenen Methode bestimmt. Derselbe wurde gefunden bei 44,2° (corr.)

0,3394 g lieferten 0,5636 g Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet für CH_3J:
J: 89,53 %.	89,44 %

Über die Natur des Alkyls kann demnach kein Zweifel sein, ebensowenig darüber, dass die Sinapinsäure zwei Methoxylgruppen enthält. Es bleiben jedoch nunmehr noch zwei CH übrig, welche durch die bisherigen Ermittelungen nicht untergebracht sind. Am wahrscheinlichsten war die Annahme, dass sich dieselben in einer Seitenkette befänden und die Verbindung der Carboxylgruppe mit dem

[1]) Monatshefte für Chemie 1885, 989.
[2]) Ber. 24, 944 ff.

Benzolkern vermittelten, so dass die Sinapinsäure als ein Abkömmling der Trioxyzimmtsäure aufzufassen wäre. Der Nachweis konnte auf verschiedenem Wege erbracht werden:

1. durch Auflösen der doppelten Bindung in der Seitenkette,
2. durch Aboxydierung der Seitenkette zu Carboxyl.

Versuche, die doppelte Bindung der in der Sinapinsäure wahrscheinlich vorhandenen Seitenkette zu lösen.

Obwohl die im Sinne des zuerst angegebenen Weges ausgeführten Versuche zu keinem Resultat geführt haben, mögen sie doch der Vollständigkeit halber in Kürze angeführt werden.

Die Einwirkung nascierenden Wasserstoffs ist bei Anwendung grösserer Mengen von Material nicht näher studiert worden, da die mit kleinen Proben ausgeführten Vorversuche keinen Erfolg erwarten liessen. Ich habe mich daher auf die Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff beschränkt.

Einwirkung von Brom.

Brom wirkt auf trockene, fein zerriebene Sinapinsäure sofort sehr energisch ein unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Es bildete sich also anscheinend ein Substitutionsprodukt. Mit dem Zusatz von Brom wurde so lange fortgefahren, bis der Geruch nach demselben einige Zeit bestehen blieb. Das entstandene Einwirkungsprodukt bildete zunächst eine plastische Masse, die aber bei längerem Reiben allmählich in ein gelbliches Pulver überging. Beim Versuch, dasselbe nach Beendigung der Bromeinwirkung aus Alkohol zu krystallisieren, entstand die der Sinapinsäure eigentümliche intensive Rotfärbung, welche durch oxydierend wirkende Agentien hervorgerufen wird. Es liess dies auf einen Überschuss an Brom schliessen. Liess ich aber das Einwirkungsprodukt unter öfterem Reiben an der Luft stehen, so nahm es binnen kurzem eine salbenartige Konsistenz an. Eine krystallisierende Substanz wurde nicht erhalten.

Ebenso wenig günstige Resultate wurden erzielt, wenn Sinapinsäure und Brom in Lösung angewendet wurden. Eine alkoholische Lösung der Sinapinsäure wurde durch eine ebensolche Bromlösung sofort intensiv blutrot gefärbt. Die Einwirkung des letzteren war also lediglich eine oxydierende. Hingegen wurde Brom unter völliger Entfärbung aufgenommen, wenn dasselbe in Chloroform gelöst zu einer absolut-alkoholischen Sinapinsäurelösung zugesetzt wurde. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff wurde dabei nicht bemerkt, so dass also möglicherweise eine Addition von Brom stattgefunden hatte. Der ge-

ringe Überschuss an Brom wurde durch einen rasch hindurchgeleiteten Kohlensäurestrom entfernt und die Lösung alsdann vorsichtig eingedampft. Es verblieb eine rotbraune klebrige Substanz, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Dieselbe wurde sodann mit Calciumcarbonat neutralisiert und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet. Die dabei erhaltene Verbindung bestand aus Bromcalcium. Von einer Wiederholung des Versuches wurde abgesehen, um nicht unnötig Material zu verschwenden.

Einwirkung von Bromwasserstoff.

Da die doppelte Bindung der Acrylverbindungen auch unter dem Einflusse von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in eine einfache übergeführt werden kann, leitete ich in ein Gemisch fein zerriebener Sinapinsäure und starker Bromwasserstoffsäure, das durch Einstellen in Eiswasser auf 0^0 abgekühlt war, ca. eine Stunde lang gasförmigen Bromwasserstoff. Anfänglich schien eine teilweise Lösung der Sinapinsäure stattzufinden, weiterhin schieden sich am Einleitungsrohr und an den Wandungen des Gefässes gelblichweisse Krusten ab, die aber, wie die Analyse zeigte, nur aus unveränderter Sinapinsäure bestanden, welche sich anfänglich durch die trotz Eiskühlung eintretende Erwärmung gelöst hatte. Die von den festen Partikeln abfiltrierte Lösung wurde bei $60—70^0$ eingedampft. Es verblieb ein bräunlicher Sirup, der nach dem Geruch und der Reaktion gegen Eisenchlorid zu urteilen, ebenso zusammengesetzt zu sein schien, wie das durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhaltene wasserlösliche Produkt. Eine Verbindung, welche Brom organisch gebunden enthalten hätte, ist nicht erhalten worden; hingegen ist nach Vorstehendem eine teilweise Abspaltung der beiden Methylgruppen anzunehmen.

Wenn somit diese Versuche keinen Beweis für die Anwesenheit der Seitenkette — CH = CH — COOH lieferten, so sprechen sie doch auch nicht dagegen. Es ist bekannt, dass die doppelte Bindung derartiger Seitenketten sehr widerstandsfähig ist. So wird beispielweise bei Einwirkung von Brom auf Diäthylaesculetin[1]) in Schwefelkohlenstofflösung ebenfalls die Seitenkette nicht tangiert, während mit Leichtigkeit Substitution am Benzolkern erfolgt.

Oxydationsversuche.

Vergleicht man die Formel der Sinapinsäure mit der der Daphnetin- und Aesculetinsäure und zieht dabei die weiter oben ermittelten Thatsachen in Erwägung, so fällt sofort auf, dass sich erstere von letzteren

[1]) W. Will. Ber. 16, 2118.

durch einen Mehrgehalt von 2 CH_2 unterscheidet. Da andrerseits in der Sinapinsäure die Gegenwart zweier Methoxylgruppen nachgewiesen ist, so drängt sich der Gedanke auf, dass die Sinapinsäure zu diesen beiden Säuren in Beziehung stehen könnte, und zwar mit Rücksicht darauf, dass Remsen und Coale durch eine Kalischmelze Pyrogallol erhalten hatten, zu der Daphnetinsäure. Die meinerseits bei der Kalischmelze gemachten Beobachtungen liessen hingegen eher (wenn auch nicht sicher) die Bildung von Oxyhydrochinon mutmassen und, da das Auftreten einer starken Fluorescenz beim Behandeln der Sinapinsäure mit Alkali sehr an die Eigenschaften des Aesculetins erinnerte, war ich geneigt, die Sinapinsäure als in Beziehung zur Aesculetinsäure stehend anzusehen. Sicheren Aufschluss darüber musste die Methylierung und darauf folgende Oxydation der methylierten Sinapinsäure liefern.

Methylsinapinsäuremethylester.

Zur Darstellung des Methylsinapinsäuremethylesters wurden 3 g Sinapinsäure in eine Lösung von 0,6 g metall. Natrium in Methylalkohol eingetragen und mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche so lange auf 100° erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war (8—10 Stunden). Das Einwirkungsprodukt wurde, nach Zusatz von Wasser, durch Erwärmen von Alkohol und Jodmethyl befreit, mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht, um unveränderte Sinapinsäure zu binden, und mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die neue Verbindung wurde so in gelblichen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 91—91,5° lag (Schmelzpunkt des Trimethylaesculetinsäuremethylesters 109°).

Eine davon ausgeführte Elementaranalyse wies auf Methylsinapinsäuremethylester hin.

0,2409 g gaben 0,5464 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5 \cdot CH_3$:
C 61,84	61,90
H 6,15	6,35.

Ebenso wie der Trimethylaesculetinsäuremethylester ist auch dieser Ester unzersetzt destillierbar. Der Schmelzpunkt lag nach der Destillation ebenfalls bei 91—91,5°.

Methylsinapinsäure.

Obiger Methylester ist leicht zu verseifen. Löst man ihn in Alkohol und kocht ihn einige Minuten unter Zusatz von Ätzkali, so findet bald die Abscheidung eines gelblichen Körpers statt, der sich

auf Zusatz von Wasser leicht löst und offenbar aus methylsinapinsaurem Kalium besteht. Nach Zusatz von Salzsäure krystallisiert beim Erkalten eine Säure in ansehnlichen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein und nach den Ergebnissen der Elementaranalyse als Methylsinapinsäure aufzufassen war.

0,2395 g gaben 0,5308 g CO_2 und 0,1303 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5$:
C 60,45	60,50
H_1 6,04	5,88.

Der Schmelzpunkt lag bei 123,5—124°. Die Trimethylaesculetinsäure schmilzt nach Tiemann und Will[1]) bei 168°.

Von der entsprechenden Äthylverbindung[2]) der Aesculetinsäure existieren zwei isomere Körper, von denen die eine, die α-Verbindung, beim Erhitzen in die andere um 41—42° höher schmelzende β-Verbindung übergeht. Ähnliche Verhältnisse konnten bei der Methylsinapinsäure vorliegen; sie konnte eventuell die α-Verbindung zu der bei 168° schmelzenden β-Verbindung sein. Deswegen wurde eine geringe Menge auf 220° erhitzt. Der Schmelzpunkt erfuhr jedoch dadurch keine wesentliche Veränderung.

War somit schon durch die Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Methylester und der freien Säuren wahrscheinlich gemacht, dass die Sinapinsäure kein Abkömmling der Aesculetinsäure sein kann, so wurde das durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aufs Schlagendste bewiesen.

Oxydation der Methylsinapinsäure.

0,5 g der Säure wurden unter Zusatz von Natronlauge in ca. 50 cc Wasser gelöst, auf 60—65° erwärmt und allmählich mit einer Lösung von 1,15 g Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem die Rosafärbung verschwunden und sich der Manganschlamm abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit filtriert und nach dem Einengen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schieden sich weisse Flocken aus, die auf Zusatz von Alkohol beim Erwärmen wieder in Lösung gingen. Beim Erkalten schieden sich bis 5 cm lange Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 167° lag.

Die davon ausgeführten Analysen führten zu der Formel $C_{10}H_{12}O_5$.

1) 0,2504 g saturierten 11,80 cc $\frac{n}{10}$ KOH.

2) 0,2705 g lieferten 0,5571 g CO_2 und 0,1371 g H_2O.

---

1) Ber. 15, 2082.

2) W. Will. Ber. 16, 2111.

Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$:
	I.	II.	
$C_{10}H_{12}O_5$:	0,25016 g	—	0,2504 g
C	—	56,17	56,60 %
H	—	5,63	5,66 %

Von der Formel $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$ sind sechs verschiedene isomere möglich:

2 Säuren, die sich vom Pyrogallol,
1 Säure, die sich vom Phloroglucin und
3 Säuren, die sich vom Oxyhydrochinon ableiten.

Der ermittelte Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung stimmt völlig mit dem der Trimethylgallussäure überein, so dass es wohl nicht zweifelhaft sein kann, dass die erhaltene Säure Trimethylgallussäure ist, um so weniger, als auch das Äussere und die Löslichkeitsverhältnisse völlig den für die Trimethylgallussäure angegebenen Eigenschaften entsprechen.

Der Trimethylgallussäure kommt die Formel

(4)
CO·CH_3
(5) CH_3OC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
COOH (1)

zu. Folglich müssen auch in der Sinapinsäure die drei Hydroxylsauerstoffatome die Stellung 3, 4, 5 zu der Carboxylgruppe besitzen. Demgemäss sind für die Sinapinsäure, in der die Wasserstoffatome zweier Hydroxylgruppen durch Methyl ersetzt sind, zwei Formeln möglich:

I.
(4) COH
(5) H_3COC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
CH = CH·COOH (1)

II.
OCH_3 (4)
C
(5) HOC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
CH=CH·COOH (1),

da die Bildung der Trimethylgallussäure keinen Aufschluss darüber giebt, welche Hydroxylgruppen a priori ätherifiziert sind. Von den beiden entsprechenden Dimethylgallussäuren ist bisher nur eine bekannt, die Syringasäure, welche bei der Oxydation des Syringins mit

Kaliumpermanganat entsteht. Derselben kommt nach Körner[1]) eine der symmetrischen Formel entsprechende Struktur zu. War nun die Stellung der Methylgruppen in der Sinapinsäure dieselbe, so durfte wahrscheinlich die Sinapinsäure selbst bei der Oxydation in Syringasäure übergehen. Entstand jedoch dabei nur eine isomere Verbindung, so musste der Sinapinsäure die zweite Formel zuerkannt werden.

Oxydation der Sinapinsäure.

Während die Oxydation der Methylsinapinsäure äusserst glatt und leicht verlief, boten sich bei den mit der Sinapinsäure selbst vorgenommenen Versuchen Schwierigkeiten, die freilich nicht ganz unerwartet waren. Das Auftreten der intensiv kirschroten Färbung auf Zusatz von oxydierend wirkenden Agentien, wie Salpetersäure, Chlor, Brom, liess einen glatten Verlauf kaum möglich erscheinen. Sodann hat auch Tiemann[2]) bei den Oxydationsversuchen des Vanillins die Erfahrung gemacht, dass die Gegenwart der freien Hydroxylgruppe eine Oxydation, die sich nur auf die Seitenketten erstreckt, wenn nicht unmöglich macht, so doch sehr erschwert. Dieselbe Wahrnehmung musste ich leider bei allen Versuchen, die Seitenkette abzuoxydieren, machen. Gleichviel, ob ich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60°, in neutraler oder alkalischer Lösung operierte, ob ich zu letzterem Zwecke Kalilauge oder Barytwasser anwendete, das Resultat war stets dasselbe. Es trat zunächst eine intensiv kirschrote Farbe ein, unter Abscheidung eines sehr voluminösen Niederschlages von Mangansuperoxyd. Vom Permanganat wurde stets nur die berechnete Menge zugesetzt, und ein eventueller geringer Überschuss sofort durch Zusatz von Alkohol entfernt. Die hellbräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde nach dem Absaugen vom Manganschlamm auf etwa ein Viertel ihres Volumens eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther, worin Syringasäure leicht löslich ist, ausgeschüttelt. Derselbe nahm nur eine geringe Menge eines Körpers auf, der in Wasser unlöslich war, in Alkohol leicht löslich und aus verdünntem Alkohol in äusserst feinen, glänzenden Blättchen erhalten wurde. Derselbe schmolz sehr leicht, weit unter 100°; eine genaue Bestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich der Körper nicht zerreiben liess, sondern bei einem diesbezüglichen Versuche zu einer fettigen, salbenartigen Masse zusammenballte. Jedenfalls bestand er weder aus Syringasäure, noch einer damit isomeren Verbindung. Die Ausbeute an dieser Verbindung stand auch in keinem Verhältnis zu der angewandten Menge Sinapin-

---

[1]) Gaz. chim. it. XVII, 209—219.

[2]) Ber. 8, 511.

säure; so wurden beispielsweise aus 1,8 g Sinapinsäure (4,2 $KMnO_4$) nur wenige Milligramme gewonnen. Wurde die durch Oxydation gewonnene Lösung mit Barytwasser versetzt, so schied sich ein brauner, amorpher Niederschlag aus, der mit Salzsäure zerlegt, eine rotbraune harzige Masse lieferte, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ein in saurer Lösung ausgeführter Versuch lieferte nicht bessere Resultate. Hierbei entzog sich ein Teil der Sinapinsäure ganz der Oxydation und wurde als solche beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches wiedergewonnen. Bei Anwendung von Baryumpermanganat in neutraler Lösung (0,5 Säure und 1,4 $Ba(MnO_4)_2$) wurde wieder obiger, leicht schmelzender, fettartiger Körper erhalten.

Da alle diese Versuche, welche eine Menge des schwer erhältlichen Präparates verschlungen hatten, ohne greifbaren Erfolg blieben, habe ich dieselben nicht mehr weiter verfolgen zu dürfen geglaubt, da sich auch noch ein andrer Weg bot, die Frage über die Stellung der beiden Methoxylgruppen zu lösen.

Die eine bekannte Dimethylgallussäure, die Syringasäure, enthält ebenso wie die Sinapinsäure noch eine freie Hydroxylgruppe, in der sich das Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzen lässt. Die durch Methylierung erhaltene Methylsyringasäure ist identisch mit der durch Oxydation aus Methylsinapinsäure dargestellten Säure. Die Oxydation der letzteren hatte gar keine Schwierigkeiten geboten und es war anzunehmen, dass sich die Äthylsinapinsäure in der gleichen Weise verhalten würde. Die durch Oxydation der Äthylsinapinsäure entstehende Säure musste als eine Äthyldimethylgallussäure aufzufassen und entweder mit der noch darzustellenden Äthylsyringasäure identisch sein oder nur isomer. In beiden Fällen war die Frage über die Stellung der Methoxylgruppen gelöst, da nur die beiden folgenden Möglichkeiten existieren:

I.
COC_2H_5
CH_3OC $COCH_3$
HC CH
C
COOH
Äthylsyringasäure.

II.
$COCH_3$
C_2H_5OC $COCH_3$
HC CH
C
COOH

Leider bin ich jetzt noch nicht in der Lage, die entscheidenden Untersuchungen zu Ende zu führen, da das Material durch vorstehende Versuche fast völlig verbraucht und die Darstellung grösserer Mengen von Sinapinsäure äusserst zeitraubend ist. Die mit den geringen noch

vorhandenen Mengen ausgeführten Versuche haben jedoch ergeben, dass die Äthylierung nicht so glatt verläuft, wie es bei der Methylierung der Fall ist, obwohl genau das nämliche Verfahren zur Gewinnung der Äthylsinapinsäure eingeschlagen wurde. Befremdlicher Weise entzog sich dabei zum grössten Teil die Hydroxylgruppe der Äthylierung, so dass von krystallisierenden Körpern nur Sinapinsäureäthylester bisher isoliert werden konnte, der im Schmelzpunkte und im Verhalten über Schwefelsäure sich völlig übereinstimmend zeigte mit dem durch Einwirkung von Salzsäure auf eine absolut-alkoholische Lösung der Sinapinsäure dargestellten. Ausserdem ging beim Schütteln des alkalisch gemachten Einwirkungsproduktes mit Äther in letzteren eine geringe Menge einer bräunlichen Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisierte und neutrale Reaktion besass. Möglicherweise ist dies der gesuchte Äthylsinapinsäureäthylester. Indessen ist es bisher nicht gelungen, daraus die entsprechende Äthylsinapinsäure zu gewinnen, die, wenn sie sich analog der Methylverbindung verhält, leicht krystallisierbar sein müsste. Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass es mir gelingen wird, die gewünschte Aufklärung über die Konstitution der Sinapinsäure geben zu können, wenn ich in der Lage sein werde, die Versuche mit grösseren Mengen von Sinapinsäure zu wiederholen.

Zur Prüfung des Chinins.

Von O. Hesse.

(Eingegangen den 18. 1. 1897).

Meine in diesem Journal, 234, 195 niedergelegten Nachprüfungen der Chininproben von Kubli sind unlängst von dem genannten Forscher[1]) als in der Hauptsache unzutreffend bezeichnet worden, weil, wie Kubli behauptet, von mir die richtige Darstellung der Chininlösungen, das Fundament der beiden fraglichen Proben nicht beobachtet worden sei. Dieser Einwand überrascht mich um so mehr, als jene Nachprüfungen nicht nur die genaueste Einhaltung der betreffenden Vorschriften als selbstverständlich voraussetzten, sondern auch als ich dies Kubli nachträglich brieflich im Einzelnen ausführlich mitgeteilt[2]) hatte. Anstatt dies zu berücksichtigen, ergeht sich nun Kubli in „Annahmen", die, wie ich der vorliegenden Korrespondenz

1) Archiv der Pharmazie 234, 570.

2) Brief vom 11. Mai und 9. Juni 1896.

entnehme, jeder thatsächlichen Grundlage entbehren. Ich übergehe deshalb auch hier diese „Annahmen" und wende mich zur Darstellung des von mir benutzten reinen Chininsulfats.

Als Ausgangsmaterial dazu diente das käufliche Chininbisulfat. Dasselbe (10 kg) wurde in heissem Wasser gelöst und krystallisieren gelassen. Die Mutterlauge wurde alsdann beseitigt und die Krystallisation noch zweimal in dieser Art wiederholt, obgleich schon nach der ersten Krystallisation konstatiert werden konnte, dass das ausgeschiedene Chininsalz frei von anderen Chinaalkaloiden war. Das nunmehr in der dritten Krystallisation erhaltene Salz wurde in heisser wässriger Lösung (1:30) durch Ammoniak in das neutrale Sulfat übergeführt, das letztere nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Das nunmehrige Sulfat diente zu meinen Versuchen, die im Dezember 1895 bis gegen Anfang Februar 1896 ausgeführt wurden, sowie zu einem Kontrollversuch (II), den Herr Dr. Mezger, welcher in der Fabrik von C. Zimmer in Frankfurt a. M. die Chininuntersuchungen auszuführen hat, für mich Ende März 1896 ausführte. Zu letzterer Zeit war das Sulfat, das in meinem Arbeitszimmer bis dahin in einem lose verschlossenen Blechgefäss aufbewahrt worden war, stark verwittert, so dass es nun von neuem aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde, wobei es den früheren Krystallwassergehalt wieder annahm, sich aber sonst nicht verändert hatte (Versuch III). Von dieser zweiten Krystallisation, welche zum Unterschied von der vorigen (A) B genannt werden mag, erhielt sofort Mezger und Kubli eine Probe. Nachdem die oben genannte Erwiderung Kublis erschienen war, gab ich von diesem Sulfat, das inzwischen trotz sorgfältiger Aufbewahrung wieder stark verwittert war, eine Probe Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. O. Schmidt in Stuttgart, während ich dasselbe gleichzeitig zur Kontrolle abermals untersuchte. Es war dies von Mitte Dezember 1896 bis Anfangs Januar 1897. Schliesslich habe ich den verbleibenden Rest des fraglichen Sulfates noch aus kochendem Wasser umkrystallisiert, jedoch ohne die klare heisse Lösung zu filtrieren und so Sulfat C erhalten, das nochmals in kochendem Wasser gelöst und diese Lösung durch ein trockenes Filter gegeben wurde. Das so erhaltene Sulfat mag D heissen.

Die Sulfate A, B, C und D sind somit ein und dasselbe chemisch reine Chininsulfat, nur zu verschiedenen Malen aus Wasser umkrystallisiert, wobei eine sichtliche Veränderung desselben zunächst nicht wahrgenommen werden konnte. Um jedes Vorurteil und jede Parteilichkeit unmöglich zu machen, habe ich den obengenannten Sachverständigen bei der Übergabe des fraglichen Sulfats sorgfältig

verschwiegen, welches Bewandnis es mit diesem Sulfat hat und so erklärt sich auch, dass ich Kubli, der mich etwas ungestüm um mein Sulfat bat, schrieb, dass ich von fraglichem Sulfat leider nichts mehr hätte, während thatsächlich schon eine Probe davon, noch ehe sein Gesuch mich erreichte, an Kubli unterwegs war.

Indem ich das fragliche reine Chininsulfat auch noch von Anderen, welche in der Chininprüfung geübt sind, untersuchen liess, ging ich von der Ansicht aus, dass, wenn die fragliche Probe — es handelte sich dabei zunächst um die Wasserprobe — wirklich gut wäre, von dieser Seite wohl übereinstimmende Resultate zu erwarten seien.

Diese Ergebnisse sind nun die folgenden, welche ich in der Reihenfolge, in welcher sie mir bekannt beziehungsweise mitgeteilt wurden, anführe. Es erforderten 5 ccm Chininsulfatlösung nach Zusatz von 3 Tropfen Natriummonocarbonatlösung (1:10) zur Auflösung des entstandenen Niederschlags an Wasser in ccm:

A		B								C	D
Hesse	Mezger	Hesse	Mezger	Kubli	Hesse		O. Schmidt			Hesse	Hesse
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
9,4	11,5	9,4	11,5	10,0	10,9	10,3	11,2	12,2	11,15	15,4	15,2

Hierzu sei bemerkt, dass in den Versuchen I—IV, VII, VIII, X—XII die Titration mit Wasser sofort nach erfolgter Filtration, in VI und IX erst nach einigen Stunden stattfand. Schon bei Beginn meiner Versuche, Ende 1895, bemerkte ich, dass sich die Lösung des reinen Chininsulfats sehr bald verändert und in Folge dessen einen höhern Titer zeigt als anfangs. So wurden in dem weiter unten erwähnten Versuch XIII, in welchem die Vornahme der Titrierung zunächst eine kleine Verzögerung erlitt, ein Wasserverbrauch von 9,8 ccm und nach weiteren 42 Stunden ein solcher von 11,5 ccm ermittelt.

Ähnliches wurde in Versuch VI bemerkt; hier konnte erst nach 2 Stunden titriert werden, wobei sich gegen VII eine Zunahme von 0,6 ccm ergab. Die Lösung blieb noch 19 Stunden lang stehen, währenddem die Temperatur derselben auf 12° C sank, ohne dass sich dabei Krystalle von Chininsulfat ausschieden. Die alsdann wieder eine halbe Stunde auf 20° erwärmte Lösung ergab einen Titer von 11,95 ccm. In Versuch VII blieb die Chininsulfatlösung unter den gleichen Verhältnissen wie bei VI stehen; hier war der Titer schon nach $2^1/_2$ Stunden auf 10,8 ccm und nach weiteren 19 Stunden auf 11,8 ccm gestiegen. Auch O. Schmidt, dem ich von der Veränderlichkeit der Chininsulfatlösung absichtlich keine Mitteilung gemacht hatte, beobachtete dieselbe. Derselbe fand in Versuch VIII sogleich 11,2 ccm, nach zwei Stunden 11,85 ccm und nach weiteren 3 Stunden 12,0 ccm. In einem

zweiten Versuche (IX), in welchem die Titration erst nach mehreren Stunden vorgenommen werden konnte, fand O. Schmidt 12.2 ccm und am folgenden Tage 12.1 ccm. Letztere Lösung blieb in einem verschlossenen Glase neun Tage lang stehen, währenddem sich einige Krystalle in derselben abgeschieden hatten. Es wurde nun die Lösung sehr gelind erwärmt, bis die Krystalle sich gelöst hatten, dann dieselbe eine halbe Stunde lang bei 20^0 gekühlt, worauf sich ein Titer von 11.05 ccm ergab, der sich aber zwei Tage später auf 12.1 ccm gehoben hatte. Ferner beobachtete O. Schmidt in Versuch X nur eine mässige Veränderung der Lösung mit der Zeit, nämlich sogleich 11,15 ccm, etwas später 11.3 ccm und dann nach einigen Stunden 11.5 ccm, um am folgenden Tage wieder 11.3 ccm zu finden. Es trat also hier schliesslich eine kleine Abschwächung des Titers ein. Auch in dieser Richtung habe ich einige Beobachtungen gemacht, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Hier sei nur die für das reine Sulfat beobachtete Abschwächung des Titers in Versuch XII angeführt. Diese Lösung blieb 19 Stunden lang stehen, währenddem die Temperatur derselben 14 Stunden lang auf 10^0 C sank, wobei sich indess keine Krystalle ausschieden. Die alsdann wieder auf 20^0 eine halbe Stunde lang erwärmte Lösung gab nun einen Titer von 12.7 ccm. Das Chininsulfat hatte offenbar fast dieselbe Form angenommen, in welcher es zur Reaktion in dem Versuche IX kam.

Da Kubli mir entgegengehalten hat, dass der niedrige Titer, den ich in I und III fand, darauf zurückzuführen sei, dass die Abkühlung der Sulfatlösung anstatt bei 20^0 bei 19—19$^1/_2$^{0} stattgefunden hätte, so habe ich nun, weil dies früher nicht der Fall war, thatsächlich einen Versuch (XIV) bei 19^0 vorgenommen, der im übrigen genau unter denselben Verhältnissen ausgeführt wurde wie Versuch VII. In diesem Versuche wurden sofort 10.15 ccm, dann 10.1 ccm und endlich 11,1 ccm gefunden. Ob in letzterem Fall schon das Maximum vorlag, konnte leider nicht ermittelt werden.

Übrigens habe ich schon vor Jahresfrist, als mein Sulfat noch den Titer von 9.4 ccm zeigte, eine Kühlung der Lösung desselben bei 15^0 vorgenommen, wobei ein Wasserverbrauch von 9.6 ccm ermittelt wurde. Ob nun dieses Plus von 0.2 ccm dadurch bedingt war, dass das einfliessende Wasser von 20^0 auf etwa 17^0 abgekühlt wurde oder ob schon eine Veränderung der Lösung stattfand, lässt sich jetzt nicht entscheiden. Gleichwohl lässt sich aus beiden Versuchen entnehmen, dass, wenn die Kühlung anstatt genau bei 20^0 bis herunter auf 15^0 vorgenommen wird, dann eine erhebliche Differenz in dem Titer zunächst nicht wahrgenommen werden kann. Damit erledigt sich auch der bezügliche Einwand Kublis, ganz abgesehen davon, dass bis jetzt ausser in den

obengenannten Versuchen die Kühlung des Wasserbades stets zwischen 20 und 20,5⁰, in der Regel bei 20⁰ war. Überhaupt wurde auf das Genaueste die Temperatur beobachtet, die exakt bestimmt wurde, wenn auch nicht in der Art, wie Kubli annimmt.

Aus den obigen Versuchen geht nun hervor, dass bei einem und demselben reinen Chininsulfat nicht nur von verschiedenen Analytikern verschiedene Resultate erhalten werden, sondern auch von einem und demselben Analytiker. So fand z. B. ich in Versuch I 9,4 ccm, in XI dagegen 15,4 ccm; wüsste ich nicht, dass in beiden Versuchen chemisch reines Chininsulfat angewandt wurde, so müsste ich nun aus dem bei XI erhaltenen Resultat schliessen, dass in diesem Falle ein mit anderen Sulfaten stark verunreinigtes Sulfat vorliege.

Ohne Zweifel hat die grosse Unbeständigkeit, welche die Chininlösung zeigt und die sich selbst bei dem festen Salz bemerklich macht, darin ihren Grund, dass dasselbe, wie auch das freie Chinin selbst, in zwei Formen existieren kann, die nun ganz besonders in der Lösung zum Ausdruck kommen, so dass die eine Form dem niedern, die andere dem höhern Titer entspricht. Bei der Darstellung des gewöhnlichen Sulfats (Ph. G. 2), in welchem es noch in der natürlichen Verbindung mit kleinen Mengen Cinchonidin- und Hydrochininsulfat enthalten ist, erscheint dies Chininsulfat augenscheinlich ganz oder wesentlich mit dem höheren Titer, wird es aber in das Bisulfat übergeführt und so von seinen Begleitern getrennt, so tritt es nun zunächst in der Form mit dem niedern Titer auf, die sich unter Umständen, wie wir gesehen haben, in die anfängliche Form wieder verwandeln kann. Vielleicht hängt dies damit zusammen, dass sich absolut reines neutrales Chininsulfat bisweilen beim Neutralisieren der sauren Lösung als durchsichtige Gallerte abscheidet, welche allmählich in Krystalle übergeht, während, wenn das neutrale Sulfat aus reinem Wasser sich abscheidet, es stets sogleich in Krystallen erscheint. Bei Chininsulfat, das ein paar Prozente Cinchonidin- oder Hydrochininsulfat enthält, wie z. B. das Chininsulfat der Ph. G. 2 habe ich diesen Unterschied bei der Krystallisation noch nicht bemerken können.

Es war deshalb von besonderem Interesse, das reine Chininsulfat in seinem bezüglichen Verhalten auch mit Gemengen von diesem mit seinen gewöhnlichen Begleitern kennen zu lernen. Ich habe zu diesem Zwecke nur das Cinchonidinsulfat herangezogen, da das Hydrochininsulfat in dieser Beziehung jetzt kaum in Betracht kommen dürfte. In Vergleich kamen reines Chininsulfat (XIII), solches mit inkl. 2 Proz. Cinchonidinsulfat (XIV) und 4 Proz. Cinchonidinsulfat (XV u. XVI). Probe XIII wurde 5 Minuten lang gekocht, die vollständig erfolgte Auflösung bei einer Temperatur von ca. 17⁰ bei Seite gestellt, hierauf

XIV und XV so behandelt, dann XV in Lösung gebracht, nun sämtliche Proben durch einen kalten Wasserstrahl der Reihe nach auf 19—20⁰ gebracht, was etwa 2 Minuten Zeit in Anspruch nahm, und endlich diese Proben zusammen eine halbe Stunde lang nach der Vorschrift von Kubli weiter gekühlt. Die ersten drei Versuche entsprechen somit nicht ganz genau der bezüglichen Vorschrift. Nachdem die Kühlung zum Abschluss gekommen war, wurde filtriert und sogleich titriert (a). Dann blieben die Lösungen 42 Stunden lang stehen, währenddem die Temperatur etwa 36 Stunden lang auf 10^0 C herabsank, wobei sich nur in der Lösung XV ein paar Krystalle abgeschieden hatten, die sich aber bei dem schliesslichen Anwärmen auf 20^0 bis auf ganz wenige lösten, die abfiltriert wurden. Dann wurde titriert (b). Es verbrauchten nun 5 ccm Lösung nach Zusatz von 3 Tropfen fraglicher Sodalösung an Wasser zur Lösung des Niederschlags in ccm:

XIII		XIV		XV		XVI	
a	b	a	b	a	b	a	b
9,8	11,5	11,6	12,2	12,1	12,0	10,95	11,2

Hieraus ergiebt sich, dass bei einer weniger raschen Abkühlung während der Krystallisation die Lösung einen höhern Titer zeigt, als wenn diese Abkühlung rasch erfolgt und dass die Zunahme des Titers bei der Lösung von reinem Sulfat eine stärkere ist, als wenn Cinchonidinsulfat zugegen ist.

Bei einem gewöhnlichen Handelssulfat, dem Chininsulf. Ph. G. 2, nach Vorschrift gekühlt, ergab sich sogleich ein Titer von 14,6 ccm, nach 4 Stunden von 15,2 ccm und nach weiteren 42 Stunden von 15,75 ccm.

Chininsulf. Ph. G. 3 gab hingegen in 3 Versuchen, bei gleichem Resultat nach der Prüfung des D. A. B., nämlich 4 ccm Ammoniak, im ersten Versuche sofort 10,5 ccm, nach einer halben Stunde 11 ccm Wasserverbrauch, in dem zweiten Versuche nach 2 Stunden 11 ccm. nach weiteren 19 Stunden 10,3 ccm Wasserbrauch, in dem dritten Versuch sofort einen Titer von 11,2 ccm, nach 4 Stunden einen solchen von 11,5 ccm, nach weiter 17 Stunden wieder einen Titer von 11,2 ccm.

Auch ein von mir dargestelltes Chinin sulf. Ph. Ross. IV wurde geprüft, so zwar, dass von dem betreffenden Salz ohne nähere Bezeichnung desselben Mezger und O. Schmidt zur Untersuchung erhielten, während gleichzeitig ich es untersuchte. Die Titration erfolgte in a) nach 2, in b) nach etwa 6 Stunden, in den übrigen Versuchen sogleich.

Mezger	O. Schmidt			Hesse
	a	b	c	
10,95	12,7	13,15	11,1	11,6.

In den Versuchen von O. Schmidt erhöhte sich der Titer bei a) im Laufe von einigen Stunden auf 13,0 ccm und betrug am nächsten Tage 13,4 ccm, bei b) war der Titer nach 11 Tagen 13,0 ccm, während bei c) keinerlei Veränderung beim längeren Stehen der Lösung wahrgenommen wurde. In meinem Versuche erhöhte sich der Titer binnen 19 Stunden auf 12,9 ccm und blieb dann konstant. Bei gleicher Zeit der Titration ergab sich somit in dem Versuche von mir gegen dem von Mezger eine Differenz von 0,65, während in dem Versuche a) von O. Schmidt eine grössere Differenz gegen das Mezgersche Resultat wahrscheinlich gemacht wird. Auch hier wurde in zwei Fällen eine erhebliche Zunahme des Titers wahrgenommen, während in dem Versuch c), in welchem der Titer anscheinend normal einsetzte, auffallenderweise keine Veränderung der Lösung eintrat. Mit diesen Versuchen wurden noch einige zur nochmaligen Prüfung der Carbodioxydprobe von Kubli verbunden. Dabei muss ich vorausschicken, dass, wenn Röhren mit verschiedenen Lumen in die betreffenden Lösungen einmünden, so dass die Kohlensäureblasen verschieden gross sind, die Zeit des Eintritts der Chinincarbonatabscheidung variabel ist. Sind die Kohlensäureblasen bei gleicher Anzahl in der Zeiteinheit klein gegen andere, die in einem zweiten Versuche eingeleitet werden, so tritt im ersteren Versuche gegen den zweiten bei sonst ganz gleichen Verhältnissen eine Verzögerung in dem Eintritt der fraglichen Reaktion ein. Diese Beobachtung steht in vollem Einklange mit der von Kubli, dass lufthaltige Kohlensäure die Ausscheidung des Chinincarbonats sehr bedeutend verzögert. Diese Erscheinung, welche Kubli als etwas merkwürdiges hinstellt, beruht lediglich darauf, dass in dem einen Falle mehr, in dem andern dagegen weniger Kohlensäure mit der Lösung in Berührung kommt und dem entsprechend absorbiert wird. Um also meine Versuche vergleichbar mit einander zu machen, wurde ein und dasselbe Einmündungsrohr für Kohlensäure angewandt und im Übrigen so verfahren, wie Kubli vorschreibt. Es ergab sich nun bei

	reinem Sulfat		Chinin. sulf. Ph. G. 3.			
	I[1])	XII	1	2	3	
Wasserverbrauch	9,4	15,2	10,5	11,0	11,5	ccm
Eintritt der Abscheidung nach	4	9	5	$6^1/_2$—7	8	Minuten
Menge des Carbonats	1,3—1,4	1,3—1,4	1,8	1,2	1,2	ccm.

[1]) Der Versuch I wurde schon früher mitgeteilt.

Der Eintritt der Reaktion wechselt somit und während bei dem reinen Chininsulfat die Menge der Abscheidung von Chinincarbonat konstant ist, wechselt dieselbe schon ganz erheblich, wenn, wie es bei dem Chininsulfat PhG3 der Fall ist, die Beimengung anderer Links-Chinasulfate noch gering ist. Dass dies in erhöhtem Maſse bei dem gewöhnlichen Handelssulfat oder *Chinin. sulf. Ph G 2* beobachtet werden kann, bei dem der Nebenalkaloidgehalt ein grösserer ist, als wie in dem vorigen Sulfat, habe ich schon früher gezeigt. Vergleicht man nun damit das Resultat der Wasserprobe, so weiss man zunächst nicht, ob das Chininsulfat in dem betreffenden Gemenge mit dem höheren oder niederen Titer oder zum teil mit dem einen, zum teil mit dem andern Titer reagiert, so dass man die Rechts-Chinasulfate oder selbst das Hydrochininsulfat, wenn man für dasselbe nach Kubli einen grösseren Wasserverbrauch annimmt, als für Cinchonidinsulfat, anrufen muss, um bei der „Erklärung“ der betreffenden Resultate auszuhelfen. Das hat nun auch Kubli in ergiebiger Weise gethan, indem er mit „Hilfe seiner Proben“ in verschiedenen Proben von Chininsulfat, Conchinin und Cinchonin nachwies, obgleich ein Vorkommen von diesen Alkaloiden in jenem Sulfat, wenigstens in dem von mir dargestellten, durch dessen Darstellung ausgeschlossen ist. Allerdings ist Kubli der direkte Nachweis von Cinchonin nicht gelungen, dagegen glaubt er noch jetzt, den direkten Nachweis von Conchinin in dem von mir dargestellten Sulfat geliefert zu haben. Ich habe nun diesen „Nachweis“ früher unberücksichtigt gelassen, weil er leicht als irrtümlich erkannt werden kann; da aber Kubli nochmals darauf verweist, so sehe ich mich jetzt genötigt, denselben näher in Betracht zu ziehen.

Dieser „Nachweis“ geschah nun durch Kubli in der Art, „dass 2 g des Sulfats in 60 ccm kochendem Wasser gelöst wurden; es wurde krystallisieren gelassen und zu dem betreffenden Filtrat Seignettesalz (2 g) gebracht. Das abgeschiedene Tartrat wurde abfiltriert und das Filtrat auf 8—10 ccm eingedampft, nach dem vollständigen Erkalten filtriert und das nunmehr erhaltene Filtrat in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einem Tropfen Ammoniak versetzt; es entstanden weisse Trübungen, welche abfiltriert die Thalleiochinreaktion ergaben. Der andere Teil wurde mit einem kleinen Krystall von Jodkalium versetzt, wiederholt kräftig durchgeschüttelt und nach jedesmaligem Durchschütteln 1 bis 2 Minuten stehen gelassen. Auch hier entstanden geringe aber deutliche Trübungen. Das Filtrat von der Trübung blieb auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak klar, womit die Abwesenheit von Cinchonin bewiesen ist.“

Ich will hier davon absehen, dass Kubli die durch Ammoniak entstandene minutiöse Trübung abfiltriert haben will. Thatsache ist

aber, dass diese Trübung, welche man mit Äther ausschütteln kann die Thalleiochinreaktion zeigt, aber dabei absolut frei von Conchinin ist. Dass nun Kubli in dem Parallelversuche mit einem kleinen Krystall Jodkalium ebenfalls eine Trübung erhielt, beruht auf einen Rückhalt von Chinin, das durch irgend welche Ursachen, die wohl in dem Abdampfen der betreffenden Lösung ihre Begründung haben, in Lösung gehalten wird und da schliesslich eine konzentrierte Salzlösung resultiert, so genügt dann schon ein kleiner Krystall von Jodkalium, um die vorhandene Menge Chinin in Form von Jodhydrat als ölige Trübung abzuscheiden, die sich endlich ablagert, während dann die überstehende Lösung keine Fällung mit einem Tropfen Ammoniak mehr zeigt. Würde Conchinin zugegen sein, so würde eine krystallinische Abscheidung von Jodhydrat erfolgen, da die vorhandene Menge Chinin einer solchen Abscheidung nicht hindernd im Weg ist. Gerade dieser Krystallnachweis, der zur Erkennung von Conchinin unbedingt erforderlich ist, wurde von Kubli nicht erbracht, vielmehr eine blosse Trübung der Lösung für Conchininjodhydrat angesehen.

Übrigens gründet sich dessen „sicherer Nachweis“ von kleinen Mengen von Conchinin oder von diesem und Cinchonin in dem jetzigen käuflichen Chininsulfat, wie Kubli hervorhebt, keineswegs auf den vorangeführten, sondern auf dem hohen Titer bei der Wasserprobe. Wir wissen jetzt, was es für eine Bewandnis mit dem hohen Titer bei der fraglichen Probe hat und damit erledigt sich auch Kublis Entdeckung der Rechtschinabasen in dem käuflichen Chininsulfat.

Inzwischen hat Kubli[1]) seine Wasser- und Carbodioxydprobe auch auf das Chininhydrochlorat angewandt. Dabei kommt zu den obigen Komplikationen noch die, welche durch das Chlornatrium hervorgerufen wird, das sich bei der betreffenden Wechselzersetzung bildet. Dass man dabei zu paradoxen Schlussfolgerungen gelangt, die mindestens ebenso schlimm sind, als jene bei der Prüfung des Sulfats erhaltenen, das hat auch Kubli, ohne es zu wollen, sofort bewiesen, indem er behauptet, mittelst seiner Proben in einem Cinchonidinhydrochlorat und in zwei Mustern von Chininhydrochlorat reichliche Mengen „Hydrochinin“ entdeckt zu haben. Hätte sich aber Kubli die Mühe genommen, diese Präparate in geeigneter Weise durch Kaliumpermanganat auf Hydrochinin zu prüfen, so würde derselbe gefunden haben, dass sich diese reichliche Mengen Hydrochinin, wenn es hoch kommt, auf Spuren, wahrscheinlich aber auf Nichts reduzieren.

---

1) Pharmazeutische Zeitschrift für Russland 1896, 705.

Aus dem Mitgeteilten ergiebt sich zur Genüge, dass mit der Kublischen Wasser- und Carbodioxydprobe bei Chininsulfat und dementsprechend auch bei dem Chininhydrochlorat zuverlässige Resultate nicht zu erhalten sind, weil man nicht weiss, ob das Chininsulfat dabei in der einen oder anderen Form zur Reaktion gelangt, wie weit es sich verändert hat und wie weit die Veränderung der Lösung zu der Zeit, zu welcher die Titration und die Einleitung der Kohlensäure erfolgt, vor sich gegangen ist. Aus diesem Grunde sind auch sämtliche Bestimmungen der Beimengungen im käuflichen Chininsulfat, die bis jetzt mittelst dieser beiden Proben gemacht wurden, wertlos.

Ich habe früher angegeben, dass bei der Kublischen Lösung die Beimengungen des Chininsulfats mehr zur Beobachtung gelangen, als wie nach der Probe des D. A. B. 3, was ich auch inzwischen stets beobachten konnte. Gleichwohl bedarf diese Angabe mit Bezug auf eine Bemerkung Kublis (l. c., 582) noch eine kleine Ergänzung. Wird nämlich reines, aus Bisulfat dargestelltes Chininsulfat mit verschiedenen Mengen Cinchonidin- oder Hydrochininsulfat oder beiden Sulfaten gemischt, so wird, sofern deren Gesamtmenge 8 % nicht übersteigt, eine Lösung erhalten, deren Wasserverbrauch bei der Titration proportional diesem Gehalt ist, wenn die Titration sogleich vorgenommen wird. Dagegen entspricht ein solcher Wasserverbrauch nicht proportional dem Prozentsatz der Beimengung, wenn *Chinin. sulfuric. Ph. Ross. 3* oder *Ph. G. 2*, d. i. gewöhnliche Handelsware, die Kubli auch unter der Bezeichnung *Chinin. sulfuric. purissim.*[1]) aufzuführen beliebt, für sich geprüft wird. Bei diesen Salzen kommt nämlich das Chinin sulfuric. mit dem höheren Titer zur Wirkung und es wird deshalb bei gleicher Menge des Abgeschiedenen eine grössere Menge des Lösungsmittels zur Auflösung gebraucht. An dem folgenden Beispiel wird dies leicht ersichtlich sein.

Eine Probe von *Chinin. sulf. Ph. G. 2* erforderte nach der betreffenden Probe einen Ammoniakverbrauch von 6.5 ccm, bei der Probe nach dem D. A. B. 3 dagegen einen solchen von 9—10 ccm und bei der Kublischen Wasserprobe sogleich 15 ccm Wasser. Es

[1]) Kubli wiederholt in seiner neulichen Prüfung des Chininhydrochlorats diese Bezeichnunng und reiht dem Sulfat ein „dem entsprechendes Chinin. muriat. puriss.“ an, trotzdem dass ich ihn in meinem Schreiben vom 11. Mai 1896 bat, er möchte die Sache mit dem rechten Namen bezeichnen, um Missverständnissen vorzubeugen. Dass diese falsche Bezeichnung thatsächlich Missverständnisse bereits veranlasst hat, beweisen mehrere bezügliche Referate.

wurde nun dieses Sulfat zweimal aus je der 30fachen Menge kochenden Wassers umkrystallisiert, wobei das Cinchonidinsulfat (ca 4 Proz.), das es enthielt, fast vollständig in der Lösung blieb. Das nunmehrige Chininsulfat benötigte nach der Probe des D. A. B. 3 6 ccm Ammoniak, nach Kublis Probe (sogleich) 18.2 ccm Wasser. Während im ersteren Falle der Ammoniakverbrauch ziemlich konform dem Grad der Reinheit war, trat bei der Wasserprobe gerade das Gegenteil davon ein, obgleich die Menge der in der Lösung gebliebenen Sulfate erheblich geringer war. Man kann daher aus dem Wasserverbrauch noch lange nicht auf den Grad der Reinheit des betreffenden Salzes schliessen. Das stimmt nun vollkommen überein mit dem, was in den beiden Versuchen I und XI beobachtet wurde, für welche auch die Carbodioxydprobe herangezogen wurde.

Übrigens leidet auch die Probe des D. A. B. 3 etwas darunter, dass das Sulfat in zwei Formen reagiert. Aus diesem Grunde können auch hier Differenzen im Titer beobachtet werden, die jedoch nach meinen bisherigen Beobachtungen nicht über 0.5 ccm betragen. Es kann daher ein *Chinin. sulf. Ph. G. 3*, das einen Titer von 4.3 ccm, zeigt, ebenso rein sein, wie ein solches mit einem Titer von 3,8 ccm. Wenn ich nun diese Differenz vergleiche mit der (6 ccm), welche ich bei reinem Chininsulfat in Versuch I und XI erhielt, so glaube ich, auch heute noch meine frühere Behauptung in vollem Umfange aufrecht erhalten zu können, nach welcher die Wasserprobe Kublis zu grösseren Differenzen Veranlassung giebt als die Probe, des D. A. B. 3. Selbst wenn man von der verschiedenen Form absieht, in welcher das Chininsulfat in seiner Lösung auftritt, so geben schon die Prüfungen von einem und demselben reinen Chininsulfat, welche gleichzeitig von Kubli, Mezger und mir vorgenommen wurden eine Differenz von 2.1 ccm, die also etwa viermal so gross ist als die, welche bei der Probe des D. A. B. 3 erhalten wird. Ich erlaubte mir auch Kubli diese Differenz seiner Zeit mitzuteilen in der Absicht, von seiner Seite eine nochmalige Prüfung dieser Proben zu veranlassen; anstatt dessen erhielt ich nur herbe Worte, mit denen namentlich Mezger die Fähigkeit abgesprochen wurde, Chininsulfat korrekt untersuchen zu können. In Wirklichkeit beruht aber die grosse Differenz zunächst in der Unzuverlässigkeit der Kublischen Proben selbst. Es ist daher auch nicht entfernt daran zu denken, dass diese Proben je Aufnahme in eine Pharmakopöe finden können, ganz abgesehen davon, dass dieselben von den weniger Geübten wohl überhaupt nicht so ausgeführt werden können, wie sich der Autor derselben es denkt.

Was endlich die Bemerkungen Kublis betrifft, dass derselbe in manchen Mustern des von mir dargestellten Chininsulfats vermittelst

seiner Methode mehr Verunreinigung gefunden habe, als ich zugestehen wolle, so habe ich zu erwidern, dass für mich nur die Proben der betreffenden Pharmakopöen massgebend sind, denen das Chininsalz entsprechen soll, und dass ich glaube, dass sie denselben auch entsprechen; im übrigen ist es mir ganz einerlei, was Kubli in diesen Salzen nach seiner Methode findet.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

24. Über die Asa foetida.

Von J. Polásek.

(Eingegangen am 25. I. 1897).

Die bisherigen Untersuchungen über *Asa foetida* sind nicht ganz vollständig und wurde nur das ätherische Öl eingehend untersucht.[1])

Gelegentlich der vorliegenden Arbeit, von der wir an dieser Stelle nur einen kurzen Auszug geben, wurden die einzelnen Bestandteile quantitativ bestimmt, das Hauptaugenmerk jedoch auf das Harz gerichtet.

Bezüglich der Litteratur verweise ich auf die ausführliche Arbeit, die demnächst im Druck erscheinen wird.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich für das Rohharz: *Asa foetida in massa Ia,* während die quantitativen Bestimmungen mit ausgesuchten Thränen unternommen wurden.

Das Gummiharz wurde mit Alkohol erschöpft, von Aldehyden, freien Säuren und ätherischem Öle befreit und das Reinharz aus der Lösung mittelst heissem Wasser abgeschieden. In dem Fällungswasser fand ich eine beträchtliche Menge Ferulasäure.

Das Harz ist in Alkohol und Essigsäure klar, in Aceton, Chloroform, Essigäther trübe, in Kalilauge und Äther teilweise, in Petroläther,

---

[1]) Semmler, Arch. d. Pharm. 1891. 1.

Benzol und Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich. H_2SO_4 nimmt das Harz mit braunschwarzer Farbe auf, welche Lösung ammoniakhaltigem Wasser eine blaue Fluoreszenz erteilt.

Die eben erwähnte Eigenschaft des Äthers wurde zur Trennung des Harzes in ein in Äther lösliches und ein darin unlösliches Harz benützt.

In Äther unlösliches Harz. Dasselbe erweicht in heissem Wasser nicht und ist das Verhalten gegen Reagentien ein ganz anderes, wie das des in Äther löslichen Harzes. Mit H_2SO_4 behandelt giebt es keine blaue Fluoreszenz. Von Ammoniak und Kalilauge wird das Harz sehr leicht, von Essigäther und Äther gar nicht aufgenommen. Die braune Fällung dieses Harzes mit Fe_2Cl_6. sowie die gelbe mit $K_2Cr_2O_7$, als auch die Schwarzfärbung nebst Trübung bei Zusatz von alkoholischer Kalilauge berechtigen zu der Annahme, dass hier ein freier Harzalkohol vorliegt (siehe weiter unten).

Aldehyde. Reine ausgesuchte Thränen enthielten 0,06 % Vanillin. Die Isolierung wurde in der üblichen Weise vorgenommen.

Ferulasäure. Diese Säure wurde teils durch Zerlegen des in alkoholischer Harzlösung mit alkoholischer Bleiacetlösung erzeugten Niederschlages mit H_2SO_4, teils durch einfaches Auskochen des Harzes mit Wasser gewonnen. Der quantitative Gehalt an freier Ferulasäure in reinen Thränen ist 1,28 %.

Hydrolysen mit Schwefelsäure und Kalicarbonat.

Da das im Äther lösliche Harz in H_2SO_4 gelöst, NH_3 haltigem Wasser, die dem Umbelliferon zukommende blaue Fluoreszenz erteilt, war vorauszusehen, dass hier wie im Galbanum[1]) und Sagapen[2]) auch freies Umbelliferon vorhanden ist. Die angestellten Versuche verliefen aber negativ und scheint die Asa ganz frei von freiem Umbelliferon zu sein.

100 g reinen, in Äther löslichen Harzes versetzte ich mit H_2SO_4 im Verhältnisse von 3 : 4 und leitete Wasserdämpfe ein. Anfangs schied sich eine Menge nadelförmiger Kryställchen in der erkalteten Schwefelsäure aus, die gewaschen und gereinigt die Reaktionen des Umbelliferons gaben, was auch durch den Schmelzpunkt von 224,5° und die folgende Elementaranalyse bestätigt wird:

I. 0,1560 Substanz gab 0,3818 CO_2 und 0,0582 H_2O
II. 0,1324 „ „ 0,3233 CO_2 „ 0,0440 H_2O

Berechnet für $C_9H_6O_3$:	Gefunden:	I	II
C = 66,67	C =	66,70	66,59
H = 3,70	H =	4,14	3,69

1) Arch. d. Pharm. 1894, 105.
2) Arch. d. Pharm. 1895, 266.

Das aufgefangene, angenehm riechende Destillat zeigte an der Oberfläche gelbe Tröpfchen, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach Verdunsten des Äthers und Trocknen über Schwefelsäure fraktioniert, ging bei 220° ein grüner, bei 260° ein dunkelblauer Anteil über. Der Letztere zeigte spektralanalytisch untersucht, das Spektrum des Azulens.[1] Es waren also Reste des ätherischen Öls, die hier übergegangen waren.

Nach viermonatlichem Kochen war in der Flüssigkeit kein Umbelliferon mehr nachweisbar: das Harz erweichte nicht mehr in der Schwefelsäure und gab gewaschen alle Reaktionen der Harzalkohole, die Tschirch unter dem Namen Resinotannole begreift. Der Körper wurde Asaresinotannol genannt.

Leichter und schneller gelangt man zu dem Resinotannol, wenn man statt Schwefelsäure eine Kalicarbonatlösung nimmt. Bei dieser Operation spaltet sich aber nicht Umbelliferon, sondern Ferulasäure ab, die durch die im Sauerstoffstrom ausgeführte Elementaranalyse identifiziert wurde.

I. 0,2256 Substanz gab 0,5118 CO_2 und 0,1080 H_2O
II. 0,1970 „ „ 0,4460 CO_2 „ 0,0937 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:	I	II
C = 61,85		C = 61,87	61,74
H = 5,17		H = 5,31	5,28

Der Körper war also Ferulasäure.

Nach dreiwöchentlicher Behandlung mit Kalicarbonat (und Fällen mit Salzsäure) war in dem erhaltenen Harzkörper weder Ferulasäure noch Umbelliferon mehr nachweisbar. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Salzsäure wurde der nicht mehr verseifbare Körper aschefrei erhalten. Er stellt ein braungelbes Pulver dar, das sich in Alkohol, Kalilauge, Aceton, Chloroform, Amylalkohol und Essigsäure leicht löst, in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Ammoniak schwer, in Petroläther gar nicht löslich ist. Auch dieser Körper ist *Asaresinotannol.*

Bei 80° getrocknet gab dies Asaresinotannol im Sauerstoffstrom verbrannt folgende Zahlen:

I. 0,2250 Substanz gab 0,5893 CO_2 und 0,1760 H_2O
II. 0,2271 „ „ 0,5972 „ „ 0,1724 „
III. 0,2428 „ „ 0,6395 „ „ 0,1900 „
IV. 0,1741 „ „ 0,4584 „ „ 0,1380 „

Berechnet für $C_{48}H_{70}O_{10}$	Gefunden:			
	I	II	III	IV
C = 71,69	C = 71,43	71,71	71,83	71,80
H = 8,65	H = 8,69	8,43	8,69	8,80

[1]) Arch. d. Pharm. 1895, 281.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{48}H_{70}O_{10}$ oder $C_{24}H_{34}O_5$, welche letztere, wie wir weiter sehen werden, dem Asaresinotannol zukommt.

Interpretation der Hydrolysen.

Die Resultate von Verseifungen liessen darauf schliessen, dass sich das Umbelliferon durch die Einwirkung der H_2SO_4 aus Ferulasäure bildet und dass demnach im Asaharze ein Ferulasäureester sich befindet. Um die Umsetzung der Ferulasäure zum Umbelliferon nachzuweisen wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch I. Ferulasäure wurde mit H_2SO_4 2 : 3 unter Einleiten von H_2O Dämpfen erhitzt.

Versuch II. Ferulasäure, H_2SO_4 und Asaresinotannol wurden unter gleichen Verhältnissen behandelt.

Versuch III. Ferulasäure, H_2SO_4 und das oben erwähnte, gelegentlich der Verseifung erhaltene Destillationsprodukt wurden derselben Operation unterworfen. Bei Versuch I und II entstand nach dem Filtrieren ein dunkelblauer Niederschlag, Umbelliferon war jedoch nicht nachweisbar, während bei Versuch III die blaue Fluoreszenz auftrat.

Nach allem, was wir bis jetzt über die Entstehung derartiger Körper wissen musste man annehmen, dass das Umbelliferon aus der Ferulasäure unter dem Einflusse eines phenolartigen Körpers entsteht. Der folgende Versuch IV zeigte in der That, dass die Ferulasäure beim vorsichtigen Erhitzen mit H_2SO_4 und Resorcin in Umbelliferon übergeht.

Umbelliferon aus Ferulasäure.

Molekulare Mengen Ferulasäure und Resorcin wurden mit 55 % H_2SO_4 im geschlossenen Raume erhitzt. Wenn man nach 2 Stunden erkalten lässt, so scheiden sich am Boden kleine Kryställchen aus, die sublimiert bei 224° schmelzen, mit Alkalien tiefblau flureszierende Lösungen liefern und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen geben:

0,1780 Substanz gab 0,4336 CO_2 und 0,0656 H_2O

Berechnet für $C_9H_6O_3$:	Gefunden:
C = 66,67	C = 66,43
H = 3,70	H = 4,09

die Krystalle bestanden also aus Umbelliferon.

Das gesammelte Destillat roch stark nach Guajakol und zeigte an der Oberfläche kleine Tröpfchen, die sich in Äther leicht lösten. Bei der Fraktionierung destillierte der Körper zwischen 201° und 202°. Auch die Elementaranalyse bestätigte, dass der Körper Guajakol war.

0,1032 Substanz gab 0,2552 CO_2 und 0,0621 H_2O

Berechnet für $C_7H_8O_2$:	Gefunden:
C = 67,73	C = 67,44
H = 6,47	H = 6,68

Aber auch ohne Anwendung von Wärme geht Ferulasäure in Umbelliferon über, wenn conc. H_2SO_4 genommen wird.

Ferulasäure + Resorcin = Guajacol + Umbelliferon[1] + H_2O

Diesen Vorgang kann man sich folgendermafsen vorstellen: Zunächst kondensiert sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O und 2H und Lactonbildung Ferulasäure und Resorcin wie folgt:

[1] Pechmann gelangte durch Kondensation der Apfelsäure mit Resorcin zum Umbelliferon und der gleichen Säure mit Pyrogallol zum Daphnetin.

und dann tritt die Spaltung dieses m-methoxy-p-oxy-β-phenylumbelliferons in folgender Weise ein:

```
            OH
            C
        HC     CH
        HC     C—O
            C      |
  H         |      |
  C         C=C—C=O                H              OH
                H   +H2=OCH3C            C               C
OCH3C     C                      CH  +  HC     CH
OHC      CH                OHC          CH     HC     C———O
  C                                C               C—CH=CH·C=O
  H                                H
```

Man kann sich aber auch den Verlauf der Reaktion folgendermafsen denken[1]):

```
                                                          H
       C   C                                              C
       H   H                                        HC       COH
OH·C           C·CH=CH—COOH  und                    HC       CH
       C   C                                              C
     OCH3  H                                              OH
```

kondensieren sich zu einem Diphenylpropionsäurederivate (I.), welches dann in Umbellsäure und Guajacol zerfällt.

```
   H   H                          |     H   H
   C   C                          |     C   C                 H
OHC       C·CH—CH2·COOH           | OHC       C—/CH—CH·COOH
   C   C       |                  |     C   C    /   |
  OCH3 H       C                       OCH3 H   /    C
         HC       C·OH                          HC       C·OH
         HC       CH                            HC       CH
  (I)          C                                      C
               OH                                     OH
```

Man ersieht aus dem Obigen, dass man aus Ferulasäure mittelst Resorcin zum Umbelliferon gelangen kann, weshalb ich einige Versuche mit der H_2SO_4-Verseifungsflüssigkeit anstellte, um nachzuweisen, ob eventuell in derselben Resorcin sich vorfindet. Ich isolierte auch eine kleine Menge desselben, und wurde das Resorcin in der üblichen

[1]) Vergl. Liebermann und Hartmann, Kondensation von Allozimmtsäure mit Phenolen, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2582 und Kondensation der Zimmt- und Allozimmtsäure, ebenda 25, 957.

Weise durch Bildung von Fluoreszin nachgewiesen. Guajacol wurde im Destillate aber nicht gefunden. Dasselbe geht hier offenbar weitere Umsetzungen ein.

Erhitzt man Ferulasäure, Resorcin und H_2SO_4 längere Zeit stärker, oder nimmt man statt der 55%—60% Säure eine 70%, so entsteht neben dem Umbelliferon noch ein zweiter Körper, der dem NH_3-haltigen Wasser eine grüne Fluoreszenz verleiht. Schüttelt man mit NH_3-haltigem Äther aus und lässt diesen verdunsten, so färbt sich der Körper schön blau, nach einiger Zeit grün. Der blaue Rückstand löst sich im H_2O mit dunkelblauer Farbe und gab folgendes Spektrum: Verdünnte Lösungen zeigten ein Doppelband zwischen $\lambda = 0.570$ und $0.665\ \mu$ mit einer helleren trennenden Partie zwischen $\lambda = 0.610$ und $0.630\ \mu$, die bei steigender Schichtendicke verschwindet. Ein breiteres Absorptionsband liegt dann zwischen $\lambda = 0.560$ und $0.680\ \mu$ mit einem Absorptionsmaximum um 0.650. Bei dieser Verdünnung tritt auch ein Band um $\lambda = 0.500\ \mu$ auf, das bei steigender Schichtendicke mit dem erstgenannten Bande verschmilzt. Dicke Schichten lassen rot und blau (etwa bei F) durch.[1]

Wir sind also nach dem Versuche III und der Synthese, sowie den bei den Verseifungen gesammelten Erfahrungen berechtigt anzunehmen, dass in dem Harzester des Asa-Harzes nicht ein Umbelliferon-Äther, sondern ein Ferulasäure-Ester vorliegt.

Die Benzoylierung des Asaresinotannols ergab Anwesenheit einer Hydroxylgruppe und sind die Resultate der Verbrennung folgende:

I. Substanz 0,2449 gab 0,6572 CO_2 und 0,1680 H_2O
II. „ 0,1846 „ 0,4981 „ „ 0,1230 „

Berechnet für $C_{24}H_{33}O_5 \cdot C_6H_5CO$	Gefunden:	I	II
C = 73,49		C = 73,22	73,58
H = 7,52		H = 7,62	7,40

Wie bei der Benzoylierung, so gelang auch bei der **Acetylierung** der Nachweis einer Hydroxylgruppe im Asaresinotannol, was durch die Elementaranalyse ebenfalls bestätigt wird.

I. Substanz 0,1900 gab 0,4863 CO_2 und 0,1430 H_2O
II. „ 0,2005 „ 0,5175 „ „ 0,1540 H_2O

Berechnet für: $C_{24}H_{33}O_5CH_3CO$	Gefunden:	I	II
C = 70,25		C = 69,80	70,39
H = 8,12		H = 8,35	8,53

[1]) Dieser Farbstoff steht vielleicht in Beziehungen zum Opiaurin, das Liebermann bei der Kondensation von o-Aldehydobenzoesäure (Opiansäure) mit Phenolen erhielt. Die Untersuchung dieses Körpers, sowie das weitere Studium der obigen Reaktion behalten wir uns vor.

Wir ersehen also, dass sowohl die Benzoyl- als auch die Acetyl-Verbindung darauf hindeuten, dass dem Asaresinotannol die Formel $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$ zukommt und dasselbe also ein weiteres Glied der Resinotannole Tschirchs[1]) ist.

Es gehört zu jener Gruppe von Tannolen, die 6 Kohlenstoffatome oder das Mehrfache von 6 enthalten und ist offenbar nahe verwandt mit den übrigen Resinotannolen der Umbelliferen, besonders mit dem Sagaresinotannol, dem Tannol des Sapapen. Man kann es als Hexahydrosagaresinotannol auffassen.[2])

Die Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Asaresinotannol verlief resultatlos. Ebenso die Prüfung auf eine Methoxylgruppe. Beim Behandeln des Asaresinotannols mit HNO_3 entsteht leicht Pikrinsäure wie bei anderen Tannolen.

Die *Resultate* vorliegender Arbeit sind folgende: Reine Thränen von Asa foetida amygdaloides enthielten in 100 gr:

In Äther lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols)	61,40	Proz.
In Äther unlösliches Harz (freies Asaresinotannol)	0,60	„
Gummi	25,10	„
Ätherisches Öl	6,70	„
Vanillin	0,06	„
Freie Ferulasäure	1,28	„
Feuchtigkeit	2,36	„
Rest (Verunreinigungen)	2,50	„
	100,00	

Das in Äther lösliche Harz war ein Harzester und zwar der Ester der Ferulasäure und des Asaresinotannols, dem die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ zukommt.

Aus dem letzteren wurde ein

Benzoylderivat $C_{24}H_{33}O_5 \cdot C_6H_5CO$

und ein Acetylderivat $C_{24}H_{33}O_5 \cdot CH_3CO$

dargestellt. Das Asaresinotannol enthält demnach eine Hydroxylgruppe: $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$.

Umbelliferon wurde bei der H_2SO_4-Hydrolyse als sekundäres Produkt erhalten und dasselbe auch aus Ferulasäure synthetisch dargestellt, wobei daneben Guajakol entsteht. Die Nitrification des Harzalkohols lieferte Pikrinsäure.

---

[1]) Apoth. Ztg. 1896 No. 78.

[2]) Vergl. Tschirch, Apotheker-Zeitung 1896, No. 78, Bericht über die Frankfurter Naturforscher-Versammlung.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

I. Beitrag zur Kenntnis der Strychnosdrogen.

Von G. Sander.

(Kurzer Auszug aus einer im Jahre 1895 verfassten Inaug. Dissertation).

(Eingegangen am 25. I. 1897.)

Ein Vergleich der Strychnosdrogen mit dem Opium, den Chinarinden und einer Anzahl anderer Arzneistoffe des Pflanzenreiches lehrt auf den ersten Blick, dass die Kenntnis der erstgenannten Drogen namentlich in pharmakognostisch-chemischer Hinsicht noch sehr wesentliche Lücken aufweist; insbesondere sind es zwei Punkte, die des erneuten Studiums oder wenigstens der Ergänzung bedürftig schienen und die ich deshalb einer näheren Bearbeitung unterzog, nämlich die Frage nach der Natur der Strychnossäure oder „Igasursäure" und sodann die Bestimmungsmethoden und das Trennungsverfahren für die beiden Hauptalkaloide der Strychnosdrogen, deren quantitative Verhältnisse nach der Fachlitteratur noch sehr erhebliche Schwankungen und manche Widersprüche aufweisen.

I. Die in den offizinellen Strychnosdrogen *(Nux vomica* und *Fabae St. Ignatii)* enthaltene Säure wurde bekanntlich als „Igasursäure" bezeichnet und dabei gleichzeitig angenommen, dass die Pflanzenbasen an diese Säure gebunden und somit als Igasurate in diesen beiden Drogen vorhanden seien. Nach der ersten Auffindung dieser Säure betrachtete man dieselbe eine Zeit lang u. a. als Äpfelsäure, erkannte aber später den Irrtum und konstatierte durch verschiedene Reaktionen, dass thatsächlich eine Gerbsäure vorlag; doch war bis jetzt noch keineswegs bekannt, welcher Klasse von Gerbstoffen dieselbe angehört. Es veranlasste mich dieser Umstand, diesbezügliche genauere Untersuchungen an der Hand eines möglichst reinen Materials anzustellen.

Zunächst liess sich auf Grund von mehreren stets übereinstimmenden Reaktionen erweisen, dass die in den beiden Strychnossamen (Brechnuss und Ignatiusbohne) enthaltenen Säuren vollkommen identisch sind. Die Reindarstellung der Säure wurde, soweit irgend angängig, erzielt durch fraktionierte Ausfällung eines alkoholischen, kalt bereiteten Auszuges mit Bleiacetat und sorgfältige Zerlegung des die Säure enthaltenden Niederschlages mit Schwefelwasserstoff. Die gewonnene Säure stellte eine amorphe, bräunlichgelbe Substanz dar

welche sich wegen ihrer aloeähnlichen, spröden Konsistenz leicht zerreiben und pulverisieren liess. Eine Reihe von Reaktionen mit Ferrisalzen, Bleiacetat, Silbernitrat, Bromlösung etc. deuteten auf eine merkwürdige Übereinstimmung mit der Kaffeegerbsäure hin, so dass eine weitere Untersuchung in dieser Richtung Aussicht auf Klarlegung der Frage versprach.

Bei Behandlung der Gerbsäure mit Kalihydrat konnte als Spaltungsprodukt Zucker nachgewiesen werden und zugleich entstand als zweites Produkt eine andere Säure, welche zunächst in ihren verschiedenen Reaktionen mit Eisen-, Blei- und Silbersalzen grosse Ähnlichkeit mit der Kaffeesäure (Dioxyzimmtsäure) zeigte und hiernach durch ihr weiteres chemisches Verhalten, schliesslich mittelst der Elementaranalyse, als mit der Kaffeesäure durchaus identisch erkannt werden konnte. Gleichzeitig wurden die sämtlichen Reaktionen und analytischen Ergebnisse, um Irrtum thunlichst auszuschliessen, durch Vergleichung mit einer aus Kaffeebohnen selbstbereiteten Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure kontrolliert. Es darf somit heute die Thatsache als festgestellt gelten, dass die in der Litteratur vielgenannte Igasursäure als Kaffeegerbsäure zu betrachten ist, wobei allerdings die Frage, ob die Strychnosalkaloide ausschliesslich an diese Säure gebunden sind, noch späterer Erledigung bedarf.

II. Bei den Bestrebungen nach einer besseren Erkenntnis des chemischen Bestandes der Strychnosdrogen hinsichtlich ihrer arzneilich oder toxisch wirksamen Bestandteile kommt jedoch nicht allein die in diesen Drogen mit den Pflanzenbasen verbundene oder neben denselben vorhandene Säure in Betracht, sondern es handelt sich ausserdem um möglichst genaue Feststellung der in den beiden offizinellen Strychnossamen oder in anderen Pflanzenteilen dieser Gattung enthaltenen Gesamtmenge der beiden Hauptalkaloide, und besonders um die bei der einzelnen Droge zwischen den Pflanzenbasen Strychnin und Brucin bestehenden Mengenverhältnisse. Hierzu aber bedurfte es zunächst einer befriedigenden Ausgestaltung der Alkaloidbestimmungsmethoden, an welche bekanntlich schon im Interesse der Pharmakopoevorschriften von Tag zu Tag grössere Anforderungen gestellt werden.

Aus den in der Dissertation enthaltenen näheren Ausführungen geht hervor, dass die ersten Bestimmungsmethoden für den Gesamtalkaloidgehalt darauf ausgingen, den Strychnosdrogen die Alkaloide mit möglichst einfachen Mitteln zu entziehen und sodann dieselben direkt als solche abzuwägen. Da aber die hierbei erzielten Alkaloidgemenge nie sehr rein, vielmehr öfters sehr unrein ausfielen, wendete man sich eine Zeit lang dem Versuche zu, durch Ausfällen der Alkaloide in Form schwerlöslicher Doppelverbindungen genauere Resultate zu er-

halten. Die mittelst der Mayerschen Lösung (Kaliumquecksilberjodid) ausgeführte Fällungsmethode liess jedoch bald den Übelstand erkennen, dass nur die Strychninverbindung hinreichend schwerlöslich ist, während die Brucinverbindung durch ihre relative Löslichkeit zu erheblichen Fehlern Anlass giebt. Analoge, nur annähernd genaue Resultate wurden mit anderen Jodverbindungen, mit Kaliumferrocyanid, Gallusgerbsäure und anderen Fällungsmitteln erhalten.

In Folge der Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden ging man dazu über, den, wenn auch in unreinem Zustande erhaltenen Alkaloidrückstand titrimetrisch zu bestimmen und gelangte dabei zu teilweise sehr brauchbaren Ergebnissen. Doch drängte sich gerade bei Anwendung dieses Verfahrens allmählich die Überzeugung auf, dass die Art und Weise, wie der Droge das Alkaloidgemenge entzogen wird, das Resultat nicht unerheblich beeinflusst und dass mehr als ein früher als zweckmässig betrachtetes Verfahren in der That nicht den vollen Alkaloidgehalt liefert. In Folge dieser Erkenntnis kamen verschiedene neue Extraktionsmethoden und -Apparate in Vorschlag, von welchen hier nur diejenigen von Bremer, Beckurts und Holst, van Ledden Hulsebosch und Schwickerath erwähnt sein mögen. Ungeachtet der befriedigenden Resultate, welche diese Apparate im Allgemeinen, namentlich in Verbindung mit der alkalimetrischen Titrirmethode, ergaben, war das Ziel noch nicht ganz erreicht, namentlich weil die beiden Pflanzenbasen Strychnin und Brucin ein verschiedenes Molekulargewicht besitzen und sich bei der Titration mit Normalsäuren das Resultat, das heisst der Gesamtalkaloidgehalt, nur dann genau berechnen lässt, wenn das Mischungsverhältnis der beiden Hauptalkaloide bekannt ist; dieses letztere ist aber bei den verschiedenen Strychnosdrogen unzweifelhaft ein verschiedenes. Man musste deshalb in der Hauptsache zu dem Prinzip zurückkehren, die Alkaloide als Gemenge gravimetrisch zu bestimmen, dabei aber solche Extraktionsverfahren suchen, die eine möglichst vollständige Reinheit der gemischten Alkaloide herbeiführten. Hier war es zunächst C. C. Keller, welcher ein sehr expeditives und brauchbares Verfahren in Vorschlag brachte, welches bis jetzt durch kein anderes übertroffen worden ist und bekanntlich Ausdehnung auf eine grössere Zahl anderer alkaloidhaltiger Pflanzenstoffe gefunden hat. Keller erhielt zum ersten Male rein weisse, krystallinische Alkaloide, ohne einen irgend nennenswerten Substanzverlust zu erleiden. Ich selbst beschäftigte mich zu derselben Zeit mit den Alkaloidbestimmungen für Strychnosdrogen und gelangte zur Aufstellung einer der Kellerschen ähnlichen Bestimmungsmethode, welche sich in der Dissertation näher beschrieben befindet und bei welcher u. a. eine besondere Filtriervorrichtung zur Anwendung gelangt. Bei diesen Arbeiten

konnten im übrigen die Angaben Kellers in allen Punkten bestätigt werden, so u. a. auch bezüglich des durchschnittlichen Gesamtalkaloidgehaltes der beiden wichtigsten Strychnosdrogen.

III. In Anbetracht der verschiedenartigen und in der Intensität stark differierenden Wirkung der beiden Alkaloide, von denen das Brucin nach vorliegenden Litteraturangaben ungefähr 35 mal schwächer wirken soll als Strychnin, ist es natürlich von grosser Bedeutung, bei den Drogen und den daraus hergestellten Präparaten das jeweilige Mischungsverhältnis der beiden Alkaloide kennen zu lernen. Bei den verschiedenen bis jetzt vorgeschlagenen Trennungsmethoden lassen sich namentlich zwei prinzipiell verschiedene Verfahrungsarten unterscheiden. Die eine Art löst die Aufgabe durch Berechnung aus a) dem Gewichte des Alkaloidgemenges und b) der Menge eines Reagens, welches eine schwerlösliche Verbindung des Alkaloides ausfällt (so der Kaliumquecksilberjodidlösung nach Dragendorff oder der Jodlösung nach Wagner), während die andere Art darauf ausgeht, das eine der beiden Alkaloide (sei es durch Ausfällung, sei es durch Zerstörung bezw. Oxydation) direkt zu entfernen und aus der Differenz das Mischungsverhältnis zu berechnen (Dunstan und Short, Beckurts mittelst Kaliumferrocyanid, Shenstone, Gerock und Keller mit Salpetersäure). Die nähere Beschreibung der wichtigsten diesbezüglichen Methoden findet sich in der Dissertation. An das zuletzt genannte Kellersche Trennungsverfahren schliesst sich dasjenige des Verfassers an, welcher die Zerstörung des Brucins durch Kaliumpermanganat bewirkt und mit dieser Methode sehr brauchbare Resultate erhalten hat.

Es wurden auf die in der Dissertation ausführlicher beschriebene Weise sämtliche Drogen, welche zur Gesamtalkaloidbestimmung gedient hatten, auch auf das Mischungsverhältnis der beiden Alkaloide geprüft. Bei der Nux vomica und deren Präparaten variierten die Werte für den Prozentgehalt des Strychnins im Alkaloidgemenge zwischen 43,9 und 45,6, bei den Ignatiusbohnen zwischen 60,7 und 62,8. Es erscheint unnötig, die einzelnen Werte hier aufzuzählen, da dieselben doch nur bis zu einer gewissen Fehlergrenze richtig sind. Bemerkenswert ist jedoch, dass die oberen Zahlen bei Nux vomica nahe bei 45,9 liegen; dies entspricht einer Mischung im Verhältnis der Mol.-Gewichte von Strychnin und Brucin. Bei den Ignatiusbohnen liegen die oberen Werte nahe bei 62,9; dies würde einem Verhältnis von 1 Mol. Brucin auf 2 Mol. Strychnin entsprechen.

Es ist somit wahrscheinlich, dass in beiden Samen die Alkaloide in einem einfachen, konstanten Verhältnisse vorhanden sind. Dieser Umstand könnte dadurch erklärt werden, dass die Alkaloide durch Spaltung je einer komplizierten Verbindung, die in dem genannten

Verhältnis zusammengesetzt ist, gebildet werden. Ehe jedoch diese Vermutung mit grösserer Bestimmtheit ausgesprochen werden kann, wäre es erwünscht, dass noch zahlreiche Untersuchungen nach den besten der bis jetzt bekannten Bestimmungs- und Trennungsmethoden ausgeführt würden.

II. Über digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen der Chinarinde.

Von A. Beitter, Apotheker.

(Eingegangen den 25. 1. 1897.)

In Band 234, Heft 4 des „Archivs der Pharmazie" teilt Prof. Dr. Kiliani-München einige Reaktionen von Digitalis-Glykosiden und ihren Spaltungsprodukten mit eisenhaltiger Schwefelsäure mit. Er erwähnt dabei, dass zu einem genauen Nachweis des Digitoxins, das sich in seiner eisenhaltigen H^2SO^4 nur mit schmutzig-braunroter Farbe löst, eine charakteristische Reaktion also nicht ergiebt, eine kleine Modifikation des zuerst von Dr. C. C. Keller-Zürich veröffentlichten Verfahrens[1]) angebracht sei. Nachdem s. Z. die Kellersche Reaktionsmethode mit verschiedenen Digitalispräparaten wiederholt und deren Verwertbarkeit bei toxikologischen Analysen konstatiert worden war, erschien es wünschenswert, auch die von Kiliani beschriebene, im Grunde nur geringfügige Abänderung des ursprünglichen Kellerschen Verfahrens nachzuprüfen. Es liefert in der That diese kombinierte Methode auch durchaus befriedigende, mit der Kellerschen Reaktion, wie zu erwarten stand, sehr nahe übereinstimmende Resultate: denn beim Lösen von Digitoxin in dem nach der Kellerschen Vorschrift mit Ferrichlorid oder der Kilianischen Vorschrift mit Ferrisulfat bereiteten, ferrisalzhaltigen Eisessig und beim Überschichten dieser Lösung über ferrisalzhaltige Schwefelsäure entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine dunkle Zone, welcher ein blauer Ring im Eisessig folgt mit nachheriger Indigoblaufärbung desselben. Anders

[1]) Berichte der pharmazeutischen Gesellschaft 1895, Heft II.

verhält sich unter diesen Umständen das „*Digitalinum verum*:“ dieses zeigt schon beim Lösen in eisenhaltiger H^2SO^4 eine schöne, an das Rot der Digitalisblüte erinnernde, rotviolette Färbung, beim Überschichten seiner Lösung in eisenhaltigem Eisessig über eisenhaltige H^2SO^4 entsteht an der Mischungszone beider Flüssigkeiten zuerst ein brauner Ring, unter welchem dann bald ein violettroter Ring sich bildet, dessen Färbung bei längerem Stehen auf die ganze H^2SO^4 übergeht, wodurch eine Unterscheidungsmethode des „Digitalin ver.“ von dem „Digitoxin“ gegeben ist, da ersteres die H^2SO^4 rotviolett, letzteres den Eisessig indigoblau färbt.

Nachdem diese Reaktionen mit genügender Sicherheit beobachtet waren, lag es nahe, sich auch noch über deren Verhalten beim Nachweise von „Digitalin“ resp. „Digitoxin“ in der toxikologischen Analyse zu orientieren. Es wurden zu diesem Zwecke bei Verarbeitung digitalinhaltiger Gemische die Rückstände der sauren Ätherausschüttelung, welche die bekannten Digitalinreaktionen (rötlich-braune Färbung beim Stehen mit Schwefelsäure, violettrote Färbung bei Zusatz von wenig Brom zur Schwefelsäurelösung, Grünfärbung bei Erwärmung mit Phosphormolybdänsäure) zeigten, noch mit den Keller-Kilianischen Reaktionen geprüft und deren Brauchbarkeit auch für die toxikolog. Analyse erkannt, obgleich die Reaktion nicht immer mit absoluter Sicherheit eintraf, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die Reaktionsträger jedenfalls nur unter bestimmten Bedingungen leicht aus saurer Lösung in Äther übergehen; häufig wurde auch das Eintreten der Reaktion dadurch verhindert, dass durch die im Untersuchungsobjekt vorhandenen, in den Äther übergehenden organ. Stoffe eine sofortige tiefe Bräunung der H^2SO^4 eintrat. Diese Verhältnisse würden jedoch keinenfalls ein Hindernis zur toxikologisch-chemischen Anwendung dieser Reaktionen darstellen, wenn nicht bei Gelegenheit der Untersuchung eines Gemenges, welches Chinafluidextrakt enthielt, im Laboratorium des hiesigen pharmazeutischen Instituts die Beobachtung gemacht worden wäre, dass bei der Prüfung des Rückstandes einer sauren Ätherausschüttelung mit den Keller-Kilianischen Reaktionen eine Farbenerscheinung auftrat, welche der Reaktion von „Digit. ver.“ absolut gleich war und von ihr nicht unterschieden werden konnte.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Schär, Direktor des pharmazeutischen Instituts, stellte ich mir die Aufgabe, zu untersuchen: 1. wie sich einzelne Chinarinden zu der Keller-Kilianischen Reaktion verhalten? 2. welcher Bestandteil der Chinarinde diese Reaktion hervorruft? Es soll übrigens hier sogleich bemerkt werden, dass nach nachträglich angestellten Beobachtungen die nachstehend beschriebenen Farbenerscheinungen eben-

sowohl dann eintreten, wenn nach der ursprünglichen Kellerschen Methode (Versetzen der Eisessiglösung mit etwas Eisenchlorid und Aufschichten auf H^2SO^4) reagiert, als wenn nach dem etwas modifizierten Keller-Kilianischen Verfahren (Aufschichten der ferrisulfathaltigen Eisessiglösung über ferrisulfathaltige H^2SO^4) operiert wird.

Die ersten Versuche wurden gemacht mit der nach der Vorschrift de Vrijs dargestellten *„China liquida" (Extr. Chinae liquid.)* aus dem Laboratorium des Herrn Apothekers N. Verweij in Tiel (Holland), welches Präparat auch zur obigen Untersuchung benutzt worden war. Dasselbe zeigte schon an und für sich bei der direkten Behandlung, das heisst beim Auflösen in der eisenhaltigen Essigsäure und Überschichten dieser Lösung über eisenhaltige Schwefelsäure die oben genannten Farbenerscheinungen, welche dem *„Digitalin ver."* zukommen, und zwar in so hervorragendem Maſse, wie sie bei keinem der zur Untersuchung gelangten Chinaextrakte auftraten. Ungefähr 20 g dieses Extrakts wurden nun nach dem Ansäuern mit Weinsäure mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler einige Zeit erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und zu einem dünnen Sirup eingedampft; nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, von den abgeschiedenen harzigen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine geringe Menge einer harzigen Masse, welche ebenfalls die Keller-Kilianischen Reaktionen ergab. Die vom Äther getrennte Flüssigkeit wurde mit NaOH alkalisch gemacht, wobei sich ein dicker, brauner Niederschlag abschied, hierauf wurde sie ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Auch der Rückstand dieser alkal. Ausschüttelung ergab, wenngleich nicht so intensiv, die Keller-Kilianische Reaktion; er wurde mit HCl behandelt und hierbei ergab der in HCl unlösliche Teil die Reaktion, während dies bei dem löslichen Teil nicht der Fall war. Der Niederschlag, welcher durch den Zusatz von NaOH in der sauren Flüssigkeit nach der ersten Ätherausschüttelung entstanden war, wurde abfiltriert und getrocknet, er ergab ebenfalls in sehr deutlicher Weise die K.-K. Reaktion, so dass jetzt schon auf einen durch NaOH teilweise fällbaren Körper als Reaktionsträger geschlossen werden konnte. Ebenso durfte angenommen werden, dass die in Betracht kommenden China-Alkaloide nicht die Träger der Reaktion sind, da, wie oben gesagt, bei der Behandlung des Rückstandes der alkal. Ätherausschüttelung mit HCl das Filtrat, in dem sich also die salzsauren Alkaloide befanden, keine Reaktion ergab, während der unlösliche Rückstand auf die Keller-Kilianische Methode reagierte. Des weiteren wurde nach dem oben angegebenen Gange eine chemische Behandlung der Rinde der offizinellen *Cinchona succirubra* unternommen, wobei jedoch der Rückstand der sauren Äther-

ausschüttelung nur einen sehr schwachen violettroten Ring neben dem braunen ergab, während der Rückstand der alkalischen Ätherausschüttelung, welcher aus ziemlich reinen Krystallen bestand, sich bei den K.-K. Reaktionen negativ verhielt. Dieselben Wahrnehmungen wurden bei der chemischen Untersuchung der Rinde einer „*China nova*" gemacht. Ganz besonders charakteristisch ist jedoch eine Beobachtung, welche bei der Untersuchung der Rinde der „*China cuprea*" gemacht wurde, welche sich ganz verschieden von den bisher untersuchten Rinden verhielt. Diese Rinde wurde nämlich 2mal mit absolutem Alkohol ausgezogen, und zwar das erste Mal bei Gegenwart von Weinsäure (I), während zu einem nochmaligen Auszug des Rückstands mit NaOH alkalisch gemachter Alkohol benutzt wurde (II). Dabei zeigte der Rückstand der sauren und alkalischen Ätherausschüttelung des Auszugs I in der K.-K. Reaktion einen dunkelvioletten Ring, während der Rückstand der alkalischen Ätherausschüttelung des Auszugs II eine andere schöne Reaktion ergab. Er bewirkte nämlich eine der Keller-Kilianischen Digitoxin-Reaktion ganz ähnliche Zonenfärbung, wobei sich nach einiger Zeit der Eisessig blauviolett färbte. Es müssen also in der *China cuprea* andere Verhältnisse in der Bindung einzelner Stoffe vorherrschen, wie ja auch nach Husemann und Hilger sich in derselben ein anderes Chinovin, das β-Chinovin, befinden soll.

Um zu ermitteln, inwiefern der Reaktionsträger in die verschiedenen Chinaextrakte übergeht, wurden nach diversen Vorschriften Chinaextrakte bereitet, so das *Extr. Chinae aquos.* des Deutschen Arzneibuchs, ferner nach Vorschrift der Ph. Helvet. III. das *Extr. Cinchonae fluidum* und das *Extract. Cinchon. spirituos.* Bei der direkten Behandlung des *Extr. Chinae aquos. Ph. Germ.* (s. o. bei *Extr. Chinae de Vrij.*) zeigte sich keine Reaktion, das *Extr. Cinchon. fluid. Ph. Helvet.* zeigte nur eine ganz geringe violette Zone, welche jedoch mit den Ausschüttelungsrückständen nicht mehr eintrat, dasselbe wurde auch bei dem *Extr. Cinchon. spir. Ph. Helvet.* beobachtet. Aus diesen Versuchen konnte geschlossen werden, dass der Reaktionsträger ein Stoff ist, der nicht gleichmässig in die Auszüge übergeht, sondern nur unter gewissen Bedingungen, was wohl auf eine Verschiedenheit seiner Bindung in den einzelnen Rinden schliessen liesse.

Um nunmehr den reaktionfähigen Stoff selbst zu eruieren, wurden die hauptsächlichsten Chinarinden-Bestandteile, welche überhaupt in Frage kommen konnten, auf ihr Verhalten zu den Keller-Kilianischen Reaktionen untersucht; es ergaben sich dabei folgende Resultate, die zunächst mit den anscheinend reinsten Präparaten der chemischen Institutssammlung erhalten wurden.

	Am Anfang:	Nach mehrstündigem Stehen:
Chinin: Chinidin: Cinchonin: Cinchonidin:	Keine Reaktion.	Keine Veränderung.
Chinovin:	gelb-braun-violette Zone	bleibend.
Chinovasäure:	gelb-braun-violette Zone (weniger intensiv als bei Chinovin)	intensiver violettrot werdend.
Chinagerbsäure:	rotviolette Zone	violette Färbung der Schwefelsäure
Chinarot:	keine Reaktion	keine Veränderung.

Es wurden nun auch Mischungen verschiedener dieser Stoffe gemacht und eine der Digitalin-Reaktion ganz ähnliche Farbenzone erzielt beim Behandeln einer Mischung von Chinagerbsäure und Chinovasäure mit den K.-K. Reaktionen. Es kommen als ev. Reaktionsträger also nur in Betracht: das Chinovin. die Chinovasäure und insbesondere die Chinagerbsäure (wegen ihrer nachherigen Violettfärbung der Schwefelsäure). Da es jedoch bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine reine Chinagerbsäure darzustellen und es andererseits sehr schwierig ist, ein Chinovin und eine Chinovasäure zu erhalten, die rein sind von Chinagerbsäure und deren Zersetzungsprodukten. so konnte mit Sicherheit auf einen dieser Stoffe erst geschlossen werden. nachdem Proben derselben oder ihrer Verbindungen vorhanden waren, deren Reinheit mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden konnte.

Durch die freundliche Bemühung des Herrn Dr. de Vrij im Haag ist es gelungen, ein reines Chinovin und eine reine Chinovasäure zu bekommen, welche von einer, in den Annalen der niederländischen Akademie der Wissenschaften über diese beiden Stoffe veröffentlichten Arbeit des Herrn Dr. A. C. Oudemans in Delft herstammen, und welche von dem Nachfolger des Herrn Dr. O., Herrn Professor Dr. Hoogewerff in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, wofür auch an dieser Stelle der beste Dank gesagt sei.

Es zeigte sich beim Untersuchen dieser Stoffe auf ihr Verhalten zu den K.-K. Reaktionen, dass das Chinovin nur eine ganz geringe bräunliche Zone hervorrief, während die Chinovasäure überhaupt keine Färbung erzeugte, so dass also diese beiden Stoffe als Reaktionsträger ausgeschlossen werden konnten; da auch ein von der Firma Schuchardt bezogenes Chinovin, sowie die nach der Husemann-Hilgerschen Vorschrift daraus hergestellte Chinovasäure und ein nach derselben Vorschrift aus der Rinde der *Cinchona succirubra* dargestelltes Chinovin die charakteristische Reaktion nicht zeigten. Es war jetzt also nur noch zu denken an die Chinagerbsäure oder deren Zersetzungsprodukte.

Um dieselbe wenigstens einigermassen rein zu erhalten, wurde die von Herrn Apotheker N. Verweij, dem Darsteller des oben genannten de Vrijschen Extrakts, mitgeteilte Vorschrift benutzt, nach welcher sich aus seinem Extrakt bei Zusatz einer 20%gen Natriumacetatlösung eine schmierige, knetbare Masse, bestehend aus Chino-Tannaten der Chinabasen abscheidet. Diese von ihm Chinatannat genannte Masse ergab auch die der Reaktion des *„Digitalin. ver."* ganz ähnliche Farbenzone, ebenso wie das Extrakt selbst. Sie wurde mit $Pb(OH)^2$ zersetzt und die frei gewordenen Alkaloide durch Ausschütteln mit Äther und Chloroform ausgezogen, so dass zuletzt nur reines Bleitannat übrig blieb, aus welchem nun durch H^2S die Gerbsäure vollständig in Freiheit gesetzt wurde. Das Filtrat des H^2S-Niederschlags wurde im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft und hierauf über H^2SO^4 getrocknet, es blieb eine gelbe, extraktartige Masse, welche in ganz hervorragender Weise die dem *„Digitalin ver."* eigenen K.-K.-Reaktionen ergab. Es konnte schon daraus mit ziemlicher Sicherheit auf die Chinagerbsäure als Träger der Reaktion geschlossen werden und diese Ansicht wurde noch bestätigt durch das analoge Verhalten einer Chinagerbsäure, welche nach einer von de Vrij veröffentlichten[1]) Vorschrift dargestellt wurde. Die Vorschrift geht darauf aus, eine reine Chinasäure zu erhalten und es wird nach derselben ein wässriger Auszug der *Cinchona succirubra* im Vakuum bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft. Beim Vermischen mit einer genügenden Menge von 95%igem Alkohol scheidet sich aus dieser sirupartigen Flüssigkeit ein zähes, weisses Kalksalz aus, welches nach de Vrij teilweise aus chinagerbsaurem Ca besteht und welches im vorliegenden Falle ebenfalls die K.-K. Reaktion zeigte. Die Anwesenheit von Chinagerbsäure in diesem Salze lässt sich nach de Vrij beweisen[2]) durch die Herstellung der schon Berzelius bekannten Verbindung der Chinagerbsäure mit Salzsäure, welche sich als weisser Niederschlag absetzt, wenn man eine konzentrierte Lösung des oben genannten Kalksalzes mit konz. HCl versetzt. Dieser Niederschlag gab mit eisenhaltigem Eisessig und H^2SO^4 geprüft eine Farbenzone, welche mit der dem *„Digitalin. ver."* eigenen absolut identisch war. Es durfte also auch dadurch als erwiesen betrachtet werden, dass die Chinagerbsäure der Reaktionsträger ist, was auch dadurch noch bestätigt wurde, dass nach dem Kochen der Lösung des Kalksalzes mit Magnesiumoxyd, welche Manipulation

---

[1]) Nederlandsch. Tydschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie 1896, von Herrn Prof. Dr. Schär ins Deutsche übersetzt und als Separatabdruck der „Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie" 1896, No. 23 erschienen unter dem Titel „Chinologische Studien".

[2]) Anmerkung 5 der erwähnten Arbeit (s. Fussnote 2).

de Vrij bei der Darstellung der Chinasäure zur Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinarot vorschlägt, eine Reaktion nicht mehr eintrat, da eben keine unveränderte Chinagerbsäure mehr vorhanden war.

Es mag hierbei noch bemerkt werden, dass auch eine im Laboratorium des pharmazeutischen Instituts dargestellte reine Guarana-Gerbsäure die Keller-Kilianische Reaktion sehr deutlich ergab.

Aus dem Vorstehenden darf somit geschlossen werden, 1. dass die Chinagerbsäure bei ihrer Prüfung mit eisenhaltiger Schwefelsäure und eisenhaltigem Eisessig ganz dieselben Farbenerscheinungen giebt, wie das *„Digitalin. ver.“*, dass also ein sicherer Schluss auf Gegenwart von *„Digitalin“* beim Eintreten der Keller-Kilianischen Reaktion nicht unter allen Umständen möglich ist, sondern nur dann, wenn entweder die Gegenwart von Chinarinde und ihren Präparaten a priori ausgeschlossen, oder aber die Chinagerbsäure aus der in Arbeit befindlichen Mischung schon vor den Ausschüttelungen mit Äther quantitativ beseitigt worden ist; 2. dass die Chinagerbsäure in die verschiedenen Chinaextrakte in sehr ungleichen Mengen übergeht, so dass die Vermutung ausgesprochen werden darf, dass sie sich in den verschiedenen Chinarinden nicht allein in verschiedener Quantität, sondern auch in verschiedener Bindung vorfindet.

(Mitteilung aus dem physiologischen Laboratorium des Carolinischen medico-chirurgischen Instituts in Stockholm (Schweden.)

Notiz über „Douradinha“ oder Folia Palicoureæ rigidæ H. B. K.

Von C. G. Santesson,
e. o. Professor der Pharmakologie.

(Eingegangen am 19. I. 1897).

Im Jahre 1892 gingen zwei schwedische Botaniker, Herr Lektor scholæ C. Lindman und Herr Dr. phil. G. Malme, im Auftrag der K. schwedischen Akademie der Wissenschaften nach Brasilien, um die reiche Flora dieses Landes zu studieren und für die botanischen Museen in Stockholm, Upsala und Lund Pflanzen zu sammeln. Nebst solchen von rein botanischem Interesse haben sie auch mehrere Drogen mitgebracht, die sie teils selbst gesammelt, teils bei Apothekern gekauft haben. Unter diesen Drogen befand sich auch die *„Douradinha“*, wovon

unten die Rede sein wird. Die erwähnte Drogensammlung ist hier in Stockholm an der botanischen Institution der Akademie der Wissenschaften von dem Herrn Privatdozenten Dr. M. Elfstrand botanisch, histologisch und pharmakognostisch näher untersucht worden.[1])

Über *„Douradinha“*, die uns hier allein interessiert, teilt Elfstrand eine Beschreibung mit, die ich hier in abgekürzter Form wiedergebe.

Die erwähnte Droge besteht aus den Blättern von ***Palicourea rigida H. B. K.***, einer Rubiacee (der Gruppe Coffeacea), allgemein auf den „Campos“ der brasilianischen Provinzen Minas Geraes, Goyaz, S. Paulo und Matto Grosso; kommt auch ausserhalb Brasilien bei Caracas und Cumana vor. Die mitgebrachte Probe wurde von Lindman selbst in Matto Grosso gesammelt.

Die Mutterpflanze ist ein kleiner, baumähnlich wachsender Strauch mit gekreuzt gegenständigen, eigentümlich gelbgrün gefärbten Blättern und mittelgrossen, grünlichgelben Blüten, in grosser Zahl an den Spitzen der Zweige gruppiert. Die Blätter sind 9—14 cm lang, 4—6 cm breit, eirund-oval, an der Basis abgerundet, oft beinahe herzförmig, abgestumpft-spitzig, beinahe ganzrandig. Die Blattscheibe ist ziemlich dick, sehr fest, gelbgrün, worauf der Name *„Douradinha“* hindeuten soll; die grösseren Nerven vorspringend, goldgelb; unten ist das ganze Nervennetz über die Blattoberfläche stark emporgehoben. Bei mikroskopischer Untersuchung sieht man, dass die gröberen Nerven an der unteren Seite etwas geflügelt sind. — Der Geruch ist schwach, an Tabak erinnernd, der Geschmack ziemlich scharf.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt tafelförmige Epidermiszellen, die oben sehr gross, 5—6 seitig, unten kleiner sind; an der Unterseite zahlreiche Spaltöffnungen. Das Mesophyll zeigt nur eine einzige Palisadenschicht besteht zum grössten Teil aus Merenchym. — Sämtliche Epidermiszellen sind von einer gelbgrünen, aus lauter äusserst kleinen Tropfen bestehenden Masse vollständig ausgefüllt. Diese Masse löst sich — wenigstens teilweise — in starken Mineralsäuren sowie in Chloralhydratlösung, dagegen fast gar nicht in Wasser oder Alkohol. Sie giebt keine deutliche Reaktion mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien, auch nicht mit Thymol und Schwefelsäure; mit Osmiumsäure färbte sie sich bräunlich.[2]) Diese Masse, welche offenbar der Droge ihre eigentümliche Farbe verleiht, enthält auch vielleicht ihren wirksamen Bestandteil. Über diesen, sowie über die chemische Zusammensetzung der Droge scheint noch nichts bekannt zu sein.

„Douradinha“ wird als ein gutes Diureticum und Diaphoreticum angegeben und soll auf das Herz wie *Digitalis* wirken. Die Brasilianer benutzen die Droge bei Hydrops, bei syphilitischen Hautaffektionen etc.

---

1) M. Elfstrand: „Brasilianska och paraguayiska droger, medicinal- och hushållsväxter“. Upsala Läkare förens. Förhandt., Bd. 30 (1895), s. 558—587.

2) Über die etwaige Bedeutung der Reaktionen, siehe M. Elfstrand: „Studier öfver alkaloidernas lokalisation etc.“, Upsala Universitets Årsskrift 1895, Medizin I.

Auch wird sie in mehreren Gegenden allgemein zur Bereitung von Thee angewendet, wobei teils frische, teils getrocknete Blätter gebrüht werden. Das fertige Getränk soll sogar besser schmecken als gewöhnlicher Thee oder Maté (Lindman). — Auch die Blätter einiger anderer Palicourea-Arten besitzen dieselben Eigenschaften und werden in ähnlicher Art benutzt. Unter „*Douradinha*" verstehen wahrscheinlich die Brasilianer mehrere Formen.

Soweit Elfstrands Mitteilung. — Er weist auch darauf hin, dass Peckolt eine andere, giftige Palicourea-Art untersucht hat. Diese Art war *P. Marcgravii St. Hil.* (Herva de rato, Rattenkraut)[1]. Diese und mehrere andere Arten, welche die Einwohner auch Rattenkraut nennen, werden für giftig gehalten. Getrocknet sollen aber die Blätter ungiftig sein. Der frische Saft tötete eine Taube; ein Hund nahm ca. 30 g, war den ganzen Tag hindurch sehr matt, frass nicht, trank viel, liess sehr oft kleine Mengen Harn, war aber am folgenden Tag wieder munter. Etwa dieselbe Gabe eines spirituösen Extraktes blieb unwirksam. Die Blätter wirken auf Tiere (in Gaben von 1,25—3,75 g Droge auf 180 g Infus) stark diuretisch. Diese Wirkung hat der Verfasser auch an sich selbst beobachtet.

Da die frischen Blätter giftig, die getrockneten ungiftig sein sollten, suchte der Verfasser nach einem flüchtigen Gifte, aber ohne den erwarteten Erfolg. Dagegen hat er aus der Droge nicht weniger als drei organische Säuren und ein Alkaloid isoliert. — Eine der Säuren bestand aus einem gelben, sauren Öl mit nicht unangenehmem, konzentriert aber mit betäubendem Geruch. Diese eigentümliche Säure war so giftig, dass ein einziger Tropfen derselben, in den Schnabel einer Taube eingeführt, diese sofort tötete (!) Sie wurde daher Myoctoninsäure genannt. — Auch wurden eine krystallinische Palicoureasäure, eine amorphe Palicoureagerbsäure, ein amorpher, brauner, ungiftiger Palicoureabitterstoff, weiter auch gelbbraunes, unwirksames Harz, Zucker, anorganische Salze etc. dargestellt.

Was uns aber hier am meisten interessiert, ist das Vorhandensein einer organischen Base, des Palicourins. Diese wurde in folgender Art dargestellt: Eine Menge frischen Saftes wurde mit H_2SO_4 versetzt, ein (die Myoctoninsäure enthaltender) Anteil abdestilliert, der Detillationsrückstand mit KOH alkalisch gemacht und wieder destilliert. Das Destillat wurde mit H_2SO_4 vorsichtig angesäuert, verdunstet, mit Alkohol-Äther behandelt, wieder verdunstet, in schwach saurem Wasser gelöst, mit KOH alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Aus den Ätherauszügen krystallisierten sofort seidenglänzende Nadeln des Palicourins, (zusammen 1,5 g), welche in Spiritus und Äther löslich waren und ein Sulfat (in glänzenden Platten), sowie ein Nitrat (in langen Nadeln) lieferten. Die Base wirkte auf eine Taube nicht tötend. Das ist alles, was ich von dem Palicourin Peckolts habe ausfindig machen können.

* * *

Mit der Möglichkeit rechnend, dass ich aus der „*Douradinha*" vielleicht irgend ein Digitalisgift hätte isolieren können, suchte ich

[1]) Th. v. Peckolt: Archiv d. Pharmazie, Reihe II Bd. 127 (1866). S. 93-102.

einen Teil des Vorrates der betreffenden Droge zu bekommen. Der Intendant der botanischen Sammlungen des Reichsmuseums, Herr Professor V. B. Wittrock, sowie Herr Lektor Lindman, stellten mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit, wofür ich diesen Herren hiermit meinen besten Dank ausspreche, mir einen grossen Teil des sehr geringen Vorrates zur Verfügung.

Die Menge, welche ich in Arbeit nehmen konnte, bestand jedoch nur aus 22,5 g getrockneten Blättern. Wohl hegte ich wenig Hoffnung, aus dieser geringen Quantität irgend ein Resultat zu erzielen; ich fühlte mich aber dazu verpflichtet, wenigstens einen Versuch zu machen; und da es mir gelang, wenigstens einen kleinen Schritt in der Kenntnis der Chemie und der Dynamik der Droge vorwärts zu thun, habe ich mich dazu entschlossen, meine Erfahrungen hier kurz zu publizieren. Herr Lektor Lindman hat zwar gütigst in Aussicht gestellt, dass er mir möglicherweise später eine neue Menge der Droge verschaffen könnte. Diese unsichere Gelegenheit, die Untersuchung zu vervollständigen, habe ich indessen nicht abwarten wollen. Was ich hier veröffentlichen kann, ist daher nur als ein Vorversuch aufzufassen.

Die Droge wurde mit einer Reihe verschiedener Lösungsmittel extrahiert und jedesmal die etwaige Toxicität des Extraktes geprüft, um dadurch den supponierten wirksamen Bestandteil aufzufinden.

I. Zuerst wurden die klein zerschnittenen Blätter während einiger Stunden mit 150 ccm destilliert. Wasser digeriert. Nachher wurde die Flüssigkeit von den Blättern abgegossen und filtriert. Das dunkelbraune, grünlich fluoreszierende Filtrat (A) roch aromatisch, theeähnlich und schmeckte auch ebenso. Reaktion neutral oder schwach sauer. Fe_2Cl_6 färbte die Flüssigkeit dunkelgrün — irgend ein eisengrünender Gerbstoff war also vorhanden. Bleiacetat gab einen reichlichen hell-gelbbraunen Niederschlag; Kaliumbichromat färbte die Lösung allmählich dunkelrot. Alkalische Wismutlösung (Alméns Flüssigkeit für die Zuckerprobe) gab der Flüssigkeit eine hellrote Farbe, die beim Kochen in dunkelbraunrot und braunschwarz überging; Zucker schien also auch vorhanden zu sein. Wiederholte subcutane Injektionen an einem Frosch brachten keine Symptome hervor.

II. Die Blätter wurden hierauf mit etwa 150 ccm Spiritus von 80% übergossen und 48 Stunden damit maceriert. Der Spiritus wurde abgegossen und verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgeschlämmt. Ein Teil blieb hierbei als ein feines, graugrünliches Pulver ungelöst, welches hartnäckig die Filtra passierte. Ein Teil der Lösung, so klar wie möglich abgeschieden, zeigte sich beim Frosch vollkommen ungiftig.

Ein Teil des feinen, pulverförmigen Niederschlages wurde mit Wasser und etwas verdünnter NaOH versetzt, wobei eine stark trübe Lösung entstand. Diese Lösung (etwa 10 ccm) wurde einem Frosch injiziert; dieser war am folgenden Morgen tot.

Der feinkörnige Niederschlag wurde alsdann wieder mit dem wässrigen Filtrate vereinigt und die emulsionsartige Flüssigkeit mit NaOH ganz schwach alkalisch gemacht, wobei eine trübe, undurchsichtige, braungraue, (beinahe geschmacklose) Lösung (B) entstand. Diese gab beim Frosch keinerlei Vergiftungserscheinungen. Dieses Resultat war nach dem vorangegangenen etwas unerwartet. Entweder war in dem vorigen Falle die Menge der Lösung zu gross (oder gar das Tier vorher krank) — oder die Gabe des giftigen Stoffes war in dem letzteren Falle zu gering. — Die Lösung B wurde für weitere Prüfung aufbewahrt.

III. Die Drogenreste nebst Wasser wurden zur Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit schwach schwefelsaurem Wasser übergossen und einige Stunden bei gelinder Wärme weiter digeriert. Darauf wurde filtriert und das Filtrat stark eingeengt. Von der dicken, braunen Flüssigkeit wurde 1 ccm einem Temporarier subcutan eingespritzt. Nach 2 Stunden war das Tier sehr schwach; am folgenden Tage beinahe geheilt, erhielt der Frosch noch 1 ccm desselben Extraktes; hierdurch wurde er bald paretisch, nach 2 Stunden war er nahezu vollständig gelähmt; am nächsten Morgen war er tot. (Injektion, an einem Kontrollfrosch, von Wasser, das mit H_2SO_4 ziemlich stark angesäuert war, ergab keine Symptome.) — An dem toten Frosch waren die Gewebe, besonders in der Umgebung des Brust-Bauchlymphsackes, in welchen die Einspritzung gemacht worden war, stark braungelb gefärbt, die Muskeln schienen etwas mürbe. Herzkammer totenstarr; Vorhöfe von dunklem Blute stark dilatiert. Sonst nichts Abnormes.

Das wirksame, saure Extrakt wurde mit NaOH alkalisch gemacht, wobei eine Trübung entstand. Die trübe Flüssigkeit wurde nachher mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Der rötlich gefärbte Rückstand gab eine Reihe von Alkaloidreaktionen, wovon weiter unten die Rede sein wird. Da es also unzweifelhaft war, dass hier ein Alkaloid vorlag, war es ja nicht unwahrscheinlich, dass in den anderen Fraktionen (besonders in dem alkoholischen Extrakte) mehr von diesem Körper vorhanden war. Es wurden dann die verschiedenen Fraktionen nochmals in Arbeit genommen. (Siehe V).

IV. Die Drogenreste wurden zuletzt mit NaOH-haltigem Wasser übergossen; Reaktion schwach alkalisch. Digestion auf dem

Wasserbade; die Lösung (C) abfiltriert, eingeengt. Eine Probe wurde einem kleinen Temporarier subcutan eingespritzt — blieb aber ohne Effekt.

V. Das Wasserextrakt (IA), die alkalische wässerige Mischung des Alkoholextraktes (IIB) und das alkalisch-wässerige Extrakt von der Droge (IVC) wurden zusammengegossen und eingeengt. Die alkalische, trübe Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherrückstand in salzsaurem Wasser gelöst, durch Filtrieren von Verunreinigungen befreit. Bei Zusatz von NaOH entstand ein ziemlich bedeutender, hell-graurötlicher Niederschlag. Beim Schütteln mit Äther löste sich der Niederschlag in diesem vollständig auf. Der Ätherrückstand wurde noch zum dritten Mal in Säure gelöst, mit Alkali gefällt und in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand war indessen nur teilweise krystallinisch; zum teil bestand er aus einer gelbroten, ölartigen Masse. Beim Übergiessen mit absolut. Alkohol erstarrte sie aber krystallinisch und löste sich nachher ziemlich leicht zu einer rötlichen Flüssigkeit auf.

Ehe ich in der Beschreibung des Alkaloides weitergehe, ist noch zu erwähnen, dass die alkalische, wässerige Lösung, die nach dem Ausschütteln mit Äther zurückblieb, nach Verdunstung des Äthers und nach Neutralisation des überschüssigen Alkalis mit Salzsäure, einem Temporarier eingespritzt, sich als unwirksam erwies.

Aus der eben erwähnten alkoholischen Lösung schied sich allmählich eine verhältnismässig nicht unbeträchtliche Menge wohlausgebildeter Krystalle der Base aus. Obgleich die Untersuchung auf quantitative Genauigkeit gar keinen Anspruch macht, glaube ich doch angeben zu können, dass ich von der mehr oder weniger reinen Base etwa 0,03 g — also 0,13% der trockenen Droge erhalten habe.

Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten mehrere Formen, teils Nadeln oder eher schmale Säulen, teils kleine Würfel (die unreineren, mehr gefärbten). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der unreinen Krystalle aus Alkohol wurden neue Mengen relativ reinen Materiales dargestellt. Die Säulen waren so gut wie farblos, glasklar und glänzend, sechsseitig, an den Enden von zwei schiefen Flächen begrenzt. Ihr Geschmack ist wenig charakteristisch, kaum bitter. In Wasser lösen sie sich — auch beim Kochen — kaum; in Alkohol und Äther lösten sie sich ziemlich leicht, auch bei Zusatz von einer Spur Säure zum Wasser. Die alkoholische Lösung gab alkalische Reaktion.

Bei 102° C getrocknet, werden die Krystalle bald weiss und undurchsichtig, (verlieren wahrscheinlich Krystallwasser). Bei wiederholten Proben sinterte das (getrocknete) Pulver bei etwa 226—230° C

zusammen und wurde dunkler, schmolz aber erst bei 235° C zu einer durchsichtigen, bräunlichen Flüssigkeit.

Mit konz. Schwefelsäure trat keine charakteristische Reaktion hervor: die Substanz färbte sich rotbräunlich, die Säure gelbbraun. Zu einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat gefügt, färbte sich die Base schön rotgelb, ging aber schnell durch Purpur und Blaurot in Mahagonibraun über. Mit Vanadin-Schwefelsäure trat eine fast noch schönere Farbenreaktion hervor: die Substanz (sowie die umgebende Flüssigkeit) zeigten eine schnell vorübergehende, tiefrote Farbe, die bald durch Braun in ein lange bestehendes, bisweilen klares und schönes Grün überging. — Salpetersäure gab keine Reaktion. Die bekannte Reaktion mit Chlorwasser und H_3N auf Coffein konnte nicht hervorgerufen werden.

Mit gewöhnlichen Alkaloidreagentien — Jod-Jodkalium, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumbichromat, Gerbsäure und essigsaurem Natron — traten starke Niederschläge ein.

Wenn eine Lösung der Base in schwefelsaurem Wasser auf einem Uhrglas langsam über konz. H_2SO_4 verdunstet wurde, traten Büschel von Nadeln (oder eher schmalen, langen, an den Enden schief abgeschnittenen Blättern), wahrscheinlich ein Sulfat hervor; in ähnlicher Art liess sich auch, wie es schien, ein in Nadeln krystallisierendes Nitrat darstellen.

Die oben erwähnten schönen Farbenreaktionen erweckten die Hoffnung, dass es vielleicht möglich wäre, die Lokalisation des Alkaloides in der Droge nachzuweisen. Dies gelang mir aber nicht. Zwar färbten sich viele Zellen, besonders diejenigen der Palissadenschicht mit Vanadin-Schwefelsäure braunrot — die „Nerven" dagegen dunkelgrün. Die braunrote Farbe der Zellen blieb aber bestehen und wurde übrigens von konzentrierter H_2SO_4 allein in ganz ähnlicher Art hervorgebracht. Sie zeigte überhaupt nichts charakteristisches. Elfstrand bekam auch, wie erwähnt, keine deutlichen mikrochemischen Alkaloidreaktionen.

An Fröschen geprüft, gab die Base eine ausgesprochene Parese, griff, wie es schien, das Zentralnervensystem lähmend an. Die Giftigkeit war aber eine verhältnismässig geringe, und da die für Tierversuche zur Verfügung stehenden Substanzmengen sehr gering waren, blieben die Tiere sämtlich am Leben. Als Beispiel führe ich folgenden Versuch an:

14./12. 96. Temporaria. Um 2 h 58′ wurde 0,01 g der Base, in 3 ccm Wasser mit Hilfe von etwas HCl gelöst, in den Bauchlymphsack injiziert.

3 h 30′. Hüpft etwas ungeschickt, schleudert die Hinterbeine nach den Seiten hin.

3 h 45′. Sprünge noch schlechter; wird nach Ermüdung sehr schlaff und schwach, beinahe gelähmt. Schmerzhafte Reize scheinen das Tier zu erwecken; es führt dabei recht kräftige Bewegungen aus. Besonders nach Kneifen der Hinterfüsse treten starke, reflektorische Streckbewegungen auf. Im übrigen scheinen die Reflexe herabgesetzt.

6 h 50′. Noch etwas mehr gelähmt. Herz schlägt gut.

9 h 5′. Bewegungen der hinteren Extremitäten haben sich etwas gebessert.

15./12. Vollkommen normal; bleibt so.

Einer kleinen weissen Maus wurden 0,012 g subcutan eingespritzt. Sie zeigte sich während einiger Stunden etwas weniger beweglich wie sonst, atmete etwas schwerer und mühsamer, wies aber keine ernsten Symptome auf; war am folgenden Tag wieder ganz gesund.

Ob der hier beschriebene, basische Körper vorher ganz unbekannt oder vielleicht mit dem „Palicourin" Peckolts identisch ist, lässt sich bei dem Fehlen aller genaueren Angaben über die Eigenschaften des „Palicourins" gar nicht entscheiden. Es wäre also vielleicht verfrüht, der Base der Douradinhadroge einen besonderen Namen („Douradin" o. dgl.) zu geben.

Die nach dem Abscheiden der Base noch übrigen Extrakte von der Droge wurden zusammengegossen und ziemlich stark eingeengt. Von dieser dunkelbraunen Flüssigkeit wurden 5 ccm einem kleinen Temporarier subcutan injiziert; dieser war am folgenden Tag tot. Die Muskeln in der Umgebung des Brust-Bauchlymphsackes waren lebhaft braun gefärbt, mürbe. Unter der Zunge ein grosser, dunkelroter, gelatinöser Herd. Herz diastolisch stillstehend. In der Körperhöhle und in den Lymphsäcken braune Flüssigkeit. Ausser in der Nähe der Injectionsstelle zeigten die Muskeln und die Nerven normale Reizbarkeit.

Hier lag offenbar noch ein anderer, wie es scheint noch giftigerer Körper vor, welcher besonders geneigt war, lokale Veränderungen hervorzurufen. Die Flüssigkeit gab, mit HCl bis zu saurer Reaktion versetzt, einen feinen, hellgraubraunen Niederschlag, der sich wieder in Alkali auflöste. Vielleicht lag hier noch irgend eine organische Säure od. dgl. vor. Meine Bemühungen, eine solche Substanz reiner darzustellen, gaben aber kein Resultat. Auch kann ich nicht angeben, ob diese vermutete Säure das noch vorhandene Gift darstellte. Die Droge verdient eine weitere, gründlichere Bearbeitung.

Eine solche wäre auch besonders darum von Interesse, weil meine hier mitgeteilten Beobachtungen gar keine Aufklärung über die diuretische Wirkung der Droge, sowie über die etwaige Digitaliswirkung derselben geben. Vielleicht spielt die Base dabei gar keine oder eine untergeordnete Rolle, während die therapeutische Wirkung ganz anderen Stoffen zukommt.

Stockholm, im Dezember 1896.

Über die Anwendung des Kalium-Wismutjodids zur Darstellung organischer Basen.

Von E. Jahns, Apotheker in Göttingen.

(Eingegangen den 7. II. 1897.)

Unter den Reagentien, welche zum Nachweise von Alkaloiden und organischen Basen im allgemeinen angewandt werden, nehmen nach den übereinstimmenden Angaben Jod-Jodkaliumlösung, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismutjodid und Phosphormolybdänsäure hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit die erste Stelle ein, denen sich als nahezu ebenso empfindlich Phosphorwolframsäure und Kalium-Cadmiumjodid anreihen.

Auch zur Darstellung und Abscheidung solcher Basen, welche, sich, wie z. B. Muskarin, Cholin, Betain, Trigonellin, Stachydrin u. a. wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in solchen Flüssigkeiten, die man zu Ausschüttelungen verwendet, nur durch Ausfällung aus den genügend vorbereiteten Pflanzenauszügen gewinnen lassen, haben namentlich das Kalium-Quecksilberjodid und die Phosphormolybdänsäure vielfach Anwendung gefunden. Hinsichtlich des Kalium-Wismutjodids dagegen bemerkt Dragendorff, dem wir die Einführung dieses empfindlichen Reagens verdanken, dass sich dasselbe zur Abscheidung und Gewinnung von Alkaloiden selten qualifiziere, da die Niederschläge wenig beständig seien. Diese wenig empfehlende Bemerkung mag die Veranlassung gewesen sein, dass der Anwendung des Kalium-Wismutjodids zu jenem Zweck auch von anderen Seiten wenig Beachtung geschenkt ist, und dass sich infolgedessen in der Litteratur nur dürftige Angaben über seine Anwendungsfähigkeit finden.

Im Verlauf einer Reihe von Arbeiten[1]) über Pflanzenbasen und von noch nicht veröffentlichten Versuchen über das Vorkommen von Cholin und Betain habe ich jedoch die Erfahrung gemacht, dass jene Befürchtung der Zersetzlichkeit der Niederschläge in vielen Fällen wenigstens unbegründet ist, dass wir vielmehr in dem Kalium-Wismutjodid ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für wasserlösliche Basen besitzen, die sich mit Hilfe desselben wegen der grossen Empfindlichkeit der Reaktion oft nahezu quantitativ aus den Auszügen abscheiden lassen.

---

[1]) Berichte chem. Ges. 18, 2518; 21, 3404; 26, 1493; 29, 2065. Archiv d. Pharm. 225, 925; 229, 669.

Es ist jedoch keineswegs gleichgiltig, nach welcher Vorschrift das Reagens hergestellt ist.

Nach der ursprünglichen Angabe von Dragendorff, die in den meisten Handbüchern wiedergegeben ist, soll man Wismutjodid in warmer konzentrierter Lösung von Jodkalium in Wasser lösen, und diese Flüssigkeit mit noch einmal soviel konzentrierter Jodkaliumlösung versetzen, als zur Lösung notwendig war. Die zu fällende Alkaloidlösung muss freie Schwefelsäure enthalten; Dragendorff schreibt für je 10 cc Flüssigkeit 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vor.

Eine verbesserte Vorschrift ist von Kraut[1]) angegeben, der zugleich die Zusammensetzung der entstehenden Doppeljodide für eine Anzahl synthetisch dargestellter Basen ermittelte. Man löst nach ihm 80 g Bismut. subnitr. in 200 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,18 (30 proz.), und giesst diese Lösung in eine konzentrierte Lösung von 272 g Jodkalium in Wasser. Nach dem Auskrystallisieren des Salpeters verdünnt man die Flüssigkeit auf 1 Liter. Die nach dieser Angabe hergestellte Lösung enthält auf dieselbe Menge Wismutjodid nur halb so viel Jodkalium, als nach der Dragendorff'schen Vorschrift, was für die Empfindlichkeit der Reaktion auf org. Basen von wesentlicher Bedeutung ist. Bei der Anwendung ist die zu fällende Flüssigkeit gleichfalls mit so viel verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, dass dieselbe nach Zersetzung etwa vorhandener Salze im Überschuss zugegen ist. Die entstehenden hell- bis dunkelroten Niederschläge sind in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, während sie sich leicht in Salzsäure und Jodkalium, weniger leicht in Jodwasserstoffsäure lösen. Auf die lösende Wirkung der letzteren dürfte die geringere Empfindlichkeit der Dragendorffschen Wismutlösung zurückzuführen sein, denn der grosse Jodkalium-Überschuss bringt nach der Zersetzung durch Schwefelsäure eine verhältnismässig grosse Menge Jodwasserstoffsäure in die Flüssigkeit. Bei Anwendung weniger Tropfen des Reagens auf sehr verdünnte Alkaloidlösungen kommt dieser Umstand kaum in Betracht, die Sache gestaltet sich aber anders, wenn die konzentriertere Lösung einer Base mit einer grösseren Menge des Reagens auszufällen ist. In solchem Falle kann die Fällung durch die Jodwasserstoffsäure zum teil verhindert werden.

Sowohl die Krautsche als die Dragendorffsche Lösung giebt beim Verdünnen mit viel Wasser einen bräunlichen Niederschlag. Für die Anwendung als Reagens kommt dies jedoch nicht weiter in Betracht, denn bei Anwesenheit von Alkaloiden entsteht selbst in starken Ver-

[1]) Ann. Chem. 210 (1882), 310.

dünnungen zunächst die rote Alkaloidfällung. Um eine Wismutlösung zu erhalten, welche durch Wasser nicht getrübt wird, empfiehlt Mangini[1]) dem Reagens Salzsäure zuzusetzen. Nach seiner Angabe soll man 3 Teile Jodkalium und 16 Teile Jodwismutflüssigkeit mit 3 Teilen Salzsäure mischen. Da mir die Originalarbeit nicht zugänglich und aus dem Referat nicht zu ersehen ist, was Mangini unter Jodwismutflüssigkeit versteht, konnten Versuche mit einem genau nach Vorschrift dargestellten Reagens nicht angestellt werden. Da sich jedoch die Jodwismutniederschläge der Alkaloide sehr leicht in verdünnter Salzsäure lösen, erscheint von vornherein ein Salzsäurezusatz nicht empfehlenswert, wenn es sich um möglichst vollständige Ausfällungen handelt.

Während die Niederschläge mit dem Krautschen und Dragendorffschen Reagens (bei Anwesenheit von genügend Schwefelsäure) durchweg heller oder dunkler rot ausfallen, erhielt Mangini mit dem seinigen meist gelbe Niederschläge[2]), deren Farbennüance er sogar für die Unterscheidung der einzelnen Alkaloide verwerten zu können glaubt. Wahrscheinlich sind dieses aber nicht Doppeljodide, wie M. glaubt, sondern zum Teil Jodchlorverbindungen, wie sie bereits früher von Jörgensen[3]) dargestellt sind. Nach dessen Angaben sind die Jodverbindungen der Basen mit Wismutjodid rot gefärbt, die Jodbrom- und Jodchlorverbindungen gelb, und die Chlorverbindungen farblos.

Als die empfindlichste und zur Darstellung von Basen geeignetste Jodwismutlösung hat sich nach meinen Erfahrungen diejenige nach der Krautschen Vorschrift bewährt. Alkaloide und die meisten organischen Basen geben mit diesem Reagens in schwefelsaurer Lösung noch Fällungen oder Trübungen in Verdünnungen, bei denen Kalium-Quecksilberjodid und Phosphormolybdänsäure versagen. Nach Alex. Classen[4]) sollen Narcein, Solanin und Veratrin (als das Alkaloid der weissen Niesswurz bezeichnet!) durch Kaliumwismutjodid nicht gefällt werden, es ist jedoch leicht nachzuweisen, dass diese Angabe auf einem Irrtum beruht. Ebenso giebt Kreatinin, das nach Dragendorff nicht gefällt werden soll, in schwefelsaurer Lösung noch in starker Verdünnung (Harn) mit dem Krautschen Reagens einen Niederschlag. Auch manche Bitterstoffe und Glykoside, z. B. Quassiin und Colocynthin, werden gefällt, ebenso Eiweissstoffe, die daher thunlichst vorher zu beseitigen sind.

---

[1]) Gazz. chimic. 1882, 155; Referat in Ber. Chem. Ges. 15, 2275.

[2]) Guareschi, Alkaloide, deutsch von Kunz-Krause, Berlin 1896, S. 93.

[3]) Jahresber. Chemie 1869, 717.

[4]) Handbuch der analyt. Chemie I, S. 166.

Da für die bekannteren Alkaloide bereits eine grosse Anzahl, allerdings oft erheblich differierender Beobachtungen über die Empfindlichkeit der betr. Reaktionen vorliegen[1]), mögen hier nur die für das bisher nicht berücksichtigte Cholin und Betain gefundenen Zahlen mitgeteilt werden. Sie geben an, in wieviel mit Schwefelsäure versetztem Wasser 1 Teil der Substanz gelöst noch eine deutliche Reaktion gab, bei jedesmaliger Anwendung von 5 cc Lösung.

Betainhydrochlorid.

Kalium-Quecksilberjodid	1 : 250
Kalium-Wismutjodid (Kraut)	1 : 1900
„ „ (Dragend.)	1 : 700
Phosphormolybdänsäure	1 : 1200

Cholinhydrochlorid.

Kalium-Quecksilberjodid	1 : 10000
Kalium-Wismutjodid (Kraut)	1 : 12000
„ „ (Dragend.)	1 : 7500
Phosphormolybdänsäure	1 : 5000

Wendet man zu derartigen Empfindlichkeitsprüfungen nicht die reinen Basen an, sondern Auszüge aus den dieselben enthaltenden Pflanzenteilen, so zeigt sich die Überlegenheit der Krautschen Wismutlösung für den praktischen Gebrauch noch deutlicher. Zu den Versuchen wurde je 1 Teil der Droge mit 1 Teil verd. Schwefelsäure und der entsprechenden Menge kalten resp. heissen Wassers ausgezogen, und der filtrierte Auszug direkt geprüft. Da die Auszüge ohne vorbereitende Reinigung zur Verwendung kamen, sind als Beispiele nur solche Drogen gewählt, bei denen nichtbasische durch die Alkaloidreagentien fällbare Bestandteile nicht in Frage kommen. Die Reagentien gaben noch in folgenden Verdünnungen deutlich wahrnehmbare Trübungen:

Sem. Arecae (Arecolin etc.)

Kalium-Wismutjodid (Kraut)	1 : 50
„ „ (Dragendorff)	1 : 15
Kalium-Quecksilberjodid	1 : 10
Phosphormolybdänsäure	1 : 18

Fol. Millefolii (Cholin)

Kalium-Wismutjodid (Kraut)	1 : 20
„ „ (Dragendorff)	1 : 10
Kalium-Quecksilberjodid	1 : 5
Phosphormolybdänsäure	1 : 15

---

[1]) Eine sorgfältige Zusammenstellung ist von Schneider in der Real-Encyclopädie der Pharm. IV, 8 geliefert, und auch Pharm. Centralhalle 28 (1887), 449 mitgeteilt.

Flor. Chamomill. (Cholin)

Kalium-Wismutjodid	(Kraut)	1 : 20
„ „	(Dragendorff)	1 : 10
Kalium-Quecksilberjodid		1 : 5
Phosphormolybdansäure		1 : 15

Flores Cinae (Cholin und Betain)

Kalium-Wismutjodid	(Kraut)	1 : 45
„ „	(Dragendorff)	1 : 30
Kalium-Quecksilberjodid		1 : 20
Phosphormolybdänsäure		1 : 40

Fol. Aurantii (Stachydrin)

Kalium-Wismutjodid	(Kraut)	1 : 60
„ „	(Dragendorff)	1 : 20
Kalium-Quecksilberjodid		1 : 10
Phosphormolybdänsäure		1 : 25

Diese Beispiele, welche sich noch ansehnlich vermehren liessen, zeigen, dass bei der Fällung durch Kalium-Wismutjodid der störende Einfluss in Lösung befindlicher Pflanzenstoffe verhältnismässig am geringsten ist. Trotzdem ist es zweckmässig und in den meisten Fällen sogar notwendig, die Auszüge vorher durch Ausfällung mit Bleiessig zu reinigen, um Farbstoffe, Eiweisstoffe etc. zu beseitigen. Das überschüssige Blei wird aus dem Filtrat am zweckmässigsten durch Natriumphosphat gefällt, da man Schwefelwasserstoff gern vermeiden wird, und Natriumsulfat das Blei meist nicht vollständig fällt. Nach genügendem Eindampfen wird die Flüssigkeit mit reichlich verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Krautscher Wismutlösung gefällt. Der rote Niederschlag wird ausgewaschen und noch feucht mit soviel Silbercarbonat[1]) zusammengerieben, bis die rote Farbe der Mischung verschwunden ist und das Filtrat keine Jodreaktion mehr giebt. Man erhält so eine Lösung der reinen Base resp. des Carbonats, aus der gelöste Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff zu entfernen sind. Oder es wird der Wismutniederschlag durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser zerlegt und aus dem Filtrat der Baryt genau durch Schwefelsäure gefällt, dann die Jodwasserstoffsäure durch Sättigung mit Silbercarbonat entfernt. Das Filtrat, welches besonders bei Gegenwart betainartiger Basen etwas Silber gelöst enthält, wird durch Schwefelwasserstoff von diesem befreit. Die so erhaltene Lösung der freien Basen (ev. der Carbonate) wird in geeigneter Weise weiter verarbeitet.

---

[1]) Silberoxyd ist weniger empfehlenswert, da dieses auf manche Basen oxydierend wirkt.

Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens wurde im Anschluss an frühere Arbeiten Cholin in einer Anzahl offizineller Pflanzen nachgewiesen, in denen es bislang noch nicht aufgefunden war[1]). Es wurde in jedem einzelnen Falle durch das charakteristische Platinsalz identifiziert.

Cholin findet sich in Flor. Chamomill. vulg., Herb. Millefolii, Herb. Meliloti, Fol. Malvae, Herb. Cochleariae, Fruct. Anisi vulgaris, Cort. Sambuci, Sem. Robiniae Pseudacaciae. Es findet sich ferner in Capsella bursa pastoris, in dem Bombelon (Pharm. Ztg. 1888, S. 53) angeblich ein „Alkaloid" fand, das er ohne es untersucht, ja ohne von ihm überhaupt eine gut charakterisierte Verbindung unter Händen gehabt zu haben, für neu erklärt und mit dem Namen Bursin belegt. Es war leicht festzustellen, dass dieses „Bursin" nichts anderes als Cholin ist.

In verhältnismässig reichlicher Menge findet sich ferner Cholin (bis zu 0,2 proz.) neben etwas weniger Betain in den Samen von Lathyrus sativus und L. Cicera. Diese Lathyrus-Arten werden in Südfrankreich, Spanien, Italien und Griechenland als Viehfutter kultiviert, auch sollen die Samen in Jahren von Getreidemisswachs zur Brotbereitung dienen. Der längere Genuss von Lathyrus-Brot ruft jedoch Vergiftungserscheinungen hervor, die als Lathyrismus bezeichnet werden[2]). Welchem Bestandteile der Samen die Giftwirkung zukommt, ist nicht bekannt, mitunter scheinen die Samen auch unschädlich zu sein, denn mehrere Proben von beiden genannten Arten, die ich aus Südfrankreich und Italien erhielt, erwiesen sich, wie Herr Prof. Marmé gütigst feststellte, bei der Verfütterung an Tiere als völlig ungiftig. Als ebenso unschädlich erwiesen sich in verschiedener Weise daraus hergestellte Auszüge. Bei der Untersuchung wurden an Basen nur Cholin und Betain gefunden, neben einer sehr geringen Menge einer cholinartigen, ebenfalls unwirksamen Base, die ein sehr schwerlösliches, in kleinen Octaedern krystallisierendes Platinsalz lieferte, dessen Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

---

[1]) Eine Zusammenstellung des bisher beobachteten Vorkommens von Cholin teilt Kunz-Krause in dem oben citierten Werke von Guareschi (S. 146) mit.

[2]) B. Schuchardt, Deutsch. Archiv f. Klin. Medicin 40 (1887), 312. Die Arbeit enthält eine sehr vollständige Zusammenstellung der über den Lathyrismus vorliegenden Beobachtungen.

Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca.

Von Eduard Lehmann.
Professor der Pharmazie an der Universität Tomsk. West-Sibirien.

(Eingegangen 11. 2. 1897.)

Wie bekannt, waren und sind auch jetzt noch einige, zur Familie der Asclepiaden gehörende Pflanzen in der Medizin und als Volksmittel im Gebrauch, so z. B. *Gonolobus Condurango, Cynanchum Vincetoxicum, Asclepias incarnata, Rad. Hemidesmi* etc.

Die genannten Pflanzen können, ihrer Wirkung auf den tierischen Organismus nach zu urteilen, nicht zu der Gruppe der Herzmittel gezählt werden, obwohl die Asclepiadeen der, an Herzgiften so reichen Familie der Apocyneen, botanisch sehr nahe verwandt sind. Nun erweist es sich aber doch, dass eine Asclepiade existiert, und zwar obengenannte *Periploca graeca,* die einen organischen Stoff zu produzieren im stande ist, welcher sehr intensiv auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck wirkt und in dieser Hinsicht dem *Strophantus* und dem *Apocynum cannabinum* ebenbürtig ist.

Über die *Periploca graeca,* welche ich im südwestlichen Kaukasus (Schwarzmeergebiet) in Menge und üppiger Fülle wild wachsend fand, erwähnen bereits ältere Naturforscher, dass sie einen sehr bitteren, giftigen Milchsaft führt und ein schwach-bittermandelähnliches Aroma verbreitet, welches ebenfalls giftig wirken soll. Neuere und genauere Berichte über Wirkung und die Bestandteile dieser Pflanze konnte ich in der mir in Tomsk zugänglichen medizinischen Litteratur nicht auffinden.

Da nun die Asclepiadeen im allgemeinen bis jetzt noch sehr ungenügend, sowohl in pharmakochemischer, als auch pharmakologischer Hinsicht untersucht worden, die *Periploca graeca* aber noch gar nicht, so hoffe ich, dass die Untersuchung dieser Pflanze nicht nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse bieten wird, umsomehr, als die, von Professor P. Burschinsky in Tomsk mit dem Rindenfluidextrakt und dem rein dargestellten Bitterstoffe der Pflanze ausgeführten Ver-

suche an Tieren, es unzweifelhaft beweisen, dass wir es hier mit einem Herzmittel zu thun haben, welches auch in der praktischen Medizin Verwendung finden könnte.

Die von mir untersuchte *Periploca graeca* n. *Tournefort*[1]) stellt eine von den zwölf in der Botanik bekannten, in Südeuropa, Mittel-Südasien und dem tropischen Afrika verbreiteten Arten der Gattung Periploca vor, welche zu der natürlichen Familie der Asclepiadeen gehört[2]). Die geographische Verbreitung der *Periploca graeca* ist eine verhältnismässig begrenzte, sie kommt im wilden sowohl als kultivierten Zustande nur in Südeuropa und dem Oriente vor, in Ländern, die vom Mittel- und schwarzen Meere bespült werden: Südfrankreich, Griechenland, Kaukasus, Kleinasien. Sie unterscheidet sich von den übrigen Periplocaarten nicht allein durch morphologische Besonderheiten, sondern höchstwahrscheinlich auch durch Eigentümlichkeiten im anatomischen und histologischen Baue ihrer Organe. Bevor ich deshalb zu der Darlegung der Resultate meiner Untersuchung der Periplocarinde schreite, wird eine kurze botanisch-pharmakognostische Beschreibung der Stammpflanze nicht überflüssig erscheinen.

Ihren recht zutreffenden Namen (περιπλέκω — ich winde mich herum) hat diese strauchartige Liane unzweifelhaft von der originellen Art erhalten, womit sie sich an fremde Gegenstände, die ihr als Stütze dienen sollen, anzuheften pflegt. Da sie weder Ranken noch auch Stacheln besitzt und ihre glatten Stämme verhältnismässig sehr weich und biegsam sind, so heftet sie sich z. B. an Zweige anderer Pflanzen, indem sie dieselben, stellenweise, in mehrfacher enger Spirale „pfropfenzieherartig“ von rechts nach links umwindet, und auf diese Weise sich bis an die Spitze recht hoher Bäume hinaufrankt. Ihr langes, zylindrisches Rhizom unterscheidet sich wenig von den oberirdischen Stämmen und kriecht meist am Erdboden hin oder dringt nur oberflächlich in denselben ein, sich durch wenige, dabei kurze und schwach verästelnde Wurzeln darin befestigend. Ebensolche — Luftwurzeln — erscheinen häufig an den Erdboden berührenden Stellen der Stämme, welche öfters zu mehreren aus dem in solchen Fällen mehrköpfigen Wurzelstocke entspringen. Bei mehrjährigen Exemplaren erreichen die oberirdischen Stämme eine Länge bis über 8 Meter und am Grunde eine Dicke von 2,5 Centimeter. Die nur an dem oberen Ende sich verzweigenden Stämme und Äste sind mit grossen, zum Winter abfallenden, gegenständigen und kurzgeteilten Blättern bedeckt, deren Blattfläche völlig glatt, ganzrandig und von länglich-ovaler Form, am Grunde oft herzförmig ausgeschnitten, am oberen Ende zugespitzt ist. Die Farbe der Blätter ist oben dunkelgrün glänzend, unten hellgrün. Die Innervation ist winkelständig und dadurch bemerkenswert, dass die Nerven der höheren Ordnung an den Blatträndern eine feine wellenförmige Linie bilden. Die am Grunde verdickten Blattstiele

---

1) Eine naturgetreue, kolorierte Abbildung der Periploca graeca findet man im Atlas von Duhamel. Traité des arbres et arbustes, que l'on cultive en pleine terre. Tome sixième. Paris 1825.

2) G. Bentham et J. Hoocker. Genera plantarum. Londini 1874.

biegen mit ihrem oberen Teile bogenförmig von den Ästen ab, wodurch die Blätter eine horizontale Lage erhalten, welche letztere, meiner Meinung nach, der Pflanze behülflich ist, sich auf fremde Gegenstände zu stützen und zu halten.

Die Inflorescenz (Corymbus) ist achselständig auf kurzen, sich dichotom teilenden Blütenstielen, die von kleinen, schmalen Bracteen unterstützt werden. Die Blüten sind verhältnismässig klein und unscheinbar, pentamer-actinomorph. Der bleibende fünfteilige grün gefärbte Kelch umgiebt fünf nur am Grunde verbundene, länglich-ovale und behaarte Korollenblättchen, die aussen grüngelb, innen braun-violett gefärbt sind. Die auf die Kronenblättchen folgenden und mit denselben abwechselnden fadenförmigen Nectarien (Staminodien) sind sehr lang und purpurfarben. Sie biegen sich mit ihren Spitzen spiralförmig nach innen und bilden über den Geschlechtsorganen eine Art Kappe. Die Filamente der fünf entwickelten Staubfäden verlängern sich noch über die, seitwärts nach innen angehefteten, zweifächerigen Staubbeutel hinaus und sind mit Härchen bedeckt. In den grossen gelben Staubbeuteln sind die Pollen zu einer keulenförmigen Masse (Pollinodien) vereinigt; letztere bleiben, nachdem sie aus den, bei der Reife durch eine Längsspalte sich öffnenden Beuteln hervortreten, auf der fünflappigen, flach konischen Blütennarbe kleben. Der Fruchtknoten besteht aus zwei mit einander verwachsenen, oval-länglichen Carpellen, welche sich bei der weiteren Entwicklung derselben in eine bis 10 cm lange Doppelkapsel verwandeln. Und zwar trennt sich die Frucht der *Periploca graeca* bereits am Grunde in zwei zylindrische, der Spitze zu sich verjüngende, parallel stehende einzelne Kapseln, die mit ihren Spitzen sich wieder vereinigen und häufig auch nach der Reife der Frucht und nach dem Aufspringen der einzelnen Kapseln längs der Bauchnaht, oben verbunden bleiben. In den Kapseln befinden sich, sehr viele flache, dachziegelförmig einander bedeckende Samen, die mit langem, haarigen Schopfe (Coma) in Form eines Pinsels versehen sind.

Alle grünen Teile der Pflanze, besonders die saftige Rinde, die Blätter und unreifen Früchte sind reich an einem äusserst bitteren weissen Milchsafte, der in besonderen, sich stark verzweigenden Milchgefässen enthalten ist und verbreiten beim Zerreiben einen deutlichen, wenn auch schwachen Geruch nach ätherischem Bittermandelöl. Auch nach dem Trocknen der Rinde ist dieser Geruch sehr deutlich wahrnehmbar und verstärkt sich noch mehr beim Anfeuchten der ersteren.

Der anatomische Bau der Rinde und der Samen der Periploca gr.

Die Rinde der Stämme und stärksten Äste hat häufig eine Dicke bis zu 3 mm und lässt sich leicht von dem weichen, porösen hellgelben Holze abziehen. Letzteres ist rechts gedreht und spaltet sich leicht in einzelne Holzbündel. Die Rinde der jungen Stämme und Zweige ist mit einer dünnen braungelben Epidermis bedeckt, auf welcher kleine, quergestellte, ovale Korkwarzen (Lenticellen) zerstreut liegen. Bei

älteren Rinden ist die Epidermis durch eine dünne quergerunzelte Korkschicht ersetzt, welche letztere, wie man auf mikroskopischen Schnitten beobachten kann, aus mehreren Reihen tangential gestreckter Zellen mit braunrotem Inhalt bestehen. Auf die Korkschicht folgt eine oder zwei Reihen grösserer, dünnwandiger, innen leerer Zellen und sodann eine intensiv grün gefärbte Schicht von Collenchymzellen, deren tangential gestreckte dickwandige Zellen mit Chlorophyll- und Amylum-Körnchen gefüllt sind. Die Peripherie der auf das Collenchym folgenden Parenchymschicht der Mittelrinde wird von einem durchbrochenen Ringe von Sclerenchymzellen und Bastzellenbündel gebildet, welche zu mehrreihigen, ebenfalls tangential angeordneten Gruppen vereinigt sind und von gewöhnlichen Parenchymzellen, die die Hauptmasse der Mittelrinde ausmachen, von einander getrennt werden. Einzelne Sclereiden und Stereiden sind auch ausserhalb des obenbeschriebenen Ringes in der Mittelrinde anzutreffen, in welcher letzteren auch die Milchsaftgefässe gelegen sind.

Diese Gefässe unterscheiden sich im Querschnitt wenig, weder in Grösse, noch Form von den sie umgebenden, mit Amylum gefüllten Parenchymzellen. Die Innenrinde besteht aus Cambiform und Siebzellen, längs welchen Kammerzellen, mit je einem grossen Krystalle von Kalkoxalat belegen sind. Ebensolche Krystallzellen befinden sich auch in der Nähe der Bastbündel der Mittelrinde. Die die Innenrinde radial durchschneidenden, meist einreihigen Markstrahlen enthalten in ihren radial gestreckten Zellen ebenso wie das Cambiform viel Amylum. Das Gewebe des nach dem Typus collateral unbegrenzter Gefässbündel gebauten Xylems besteht aus langen, im Querschnitt fast viereckigen Libriformzellen, mit stark verdickten porigen Wandungen und aus weiten ovalen Gefässen, welche letztere unregelmässige konzentrische Ringe bilden, spiralig verdickte Wandungen und schief gestellte ovale Poren besitzen. Die radial verlaufenden einreihigen Markstrahlen des Xylems sind gleichwie das aus zarten Parenchymzellen gebildete zentrale Mark reich an Amylum. Im Holze mehrjähriger Stämme sind Jahresringe sichtbar.

Die Blätter der *Periploca graeca* zeigen in histologischer Hinsicht wenig Bemerkenswertes, ausgenommen die sehr langen einzelligen und sich verzweigenden Milchsaftröhren, die gewöhnlich die Blattnerven begleiten, hin und wieder aber auch selbständig das Blattgewebe durchsetzen. Die Blätter sind nach bifacialem Typus gebaut, besitzen keine Trichomen und nur auf der unteren Seite Spaltöffnungen.

(Fortsetzung folgt)

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.




ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 3.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897




Ausgegeben den 26. April 1897.

INHALT.

Seite

E. Lehmann, Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca (Schluss) 161

J. Bertram und **H. Walbaum,** Über Basilicumöl 176

H. Meyer, Chemische Notizen über Rizinusöl 184

E. Schmidt, Über die Alkaloide der Lupinensamen 192

L. S. Davis, Die Lupanine der weissen Lupine 199

— Das Lupanin der blauen Lupine 218

— Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins . . . 229

Eingegangene Beiträge.

B. Grützner, Über die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure.

L. Lewin, Über Blutspektra.

L. Berend, Über die Alkaloide der gelben Lupine.

P. Nottberg, Experimental-Untersuchungen über die Bildung der Harzgallen und verwandter Gebilde bei unseren Abietineen.

(Geschlossen den 15. IV. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

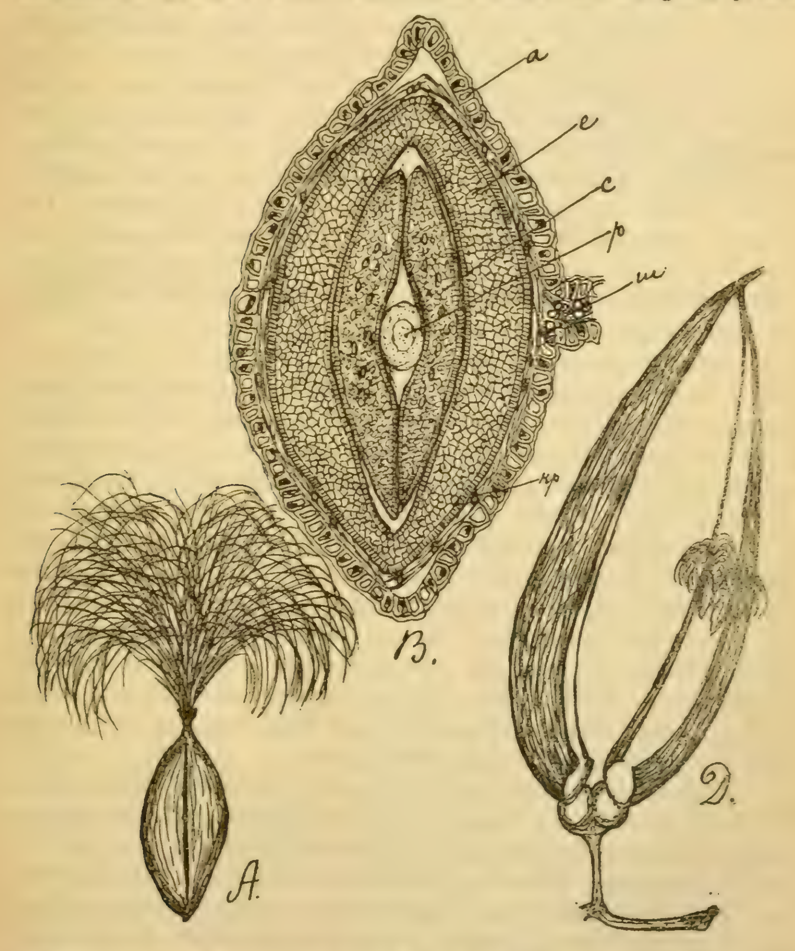
Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3650 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Die im unreifen Zustande saftigen und fleischigen, intensiv grünen Fruchtkapseln verhärten bei der Reife. Ihre Wandungen werden holzig, spröde und längsrunzelig und nehmen aussen eine grauschwarze matte Farbe an, während die glatte, glänzende Innenfläche der Kapseln strohgelb gefärbt ist. In den äusseren Gewebeschichten der Fruchtkapseln sind bemerkenswert halbmondförmige Gruppen von Sklerenchymzellen und Bastfasernbündeln, die nicht nebeneinander wie in der Rinde, sondern übereinander gelagert sind. Die reifen Samen der *Periploca graeca*



sind klein und flach (1 cm lang und gegen 3 mm breit). Sie sind von rhombischer oder eiförmiger Gestalt und sind mit einer mattbraunen runzeligen Samenhaut bedeckt. Auf der Bauchseite zieht sich längs

des ganzen Samens eine erhabene dünne Linie hin (Raphe). Das obere Ende des Samens verbreitet sich in Form eines kleinen Bechers, in dessen Vertiefung die nur am Grunde vereinigten und sich leicht vom Samen abtrennenden Haare des Samenschopfes sitzen. Die Samenhaut wird aus einer Reihe grosser, dünnwandiger, innen leerer oder nur stellenweise braune amorphe Massen enthaltender Epidermiszellen gebildet, die frei von Trichomen sind, und aus einer aus sehr zusammengefallenen Zellen bestehenden Innenschicht, in welcher Kalkoxalatkrystalle sichtbar sind. Die polyedrischen Zellen des stark entwickelten Endospermes enthalten neben Plasma nur Aleuronkörnchen, nicht aber Stärkemehl. Ebenderselbe Inhalt befindet sich in den zarteren und kleineren Zellen des Embryos. Der letztere ist gut ausgebildet, mit seinem Würzelchen gegen die Samenspitze gerichtet und besitzt zwei grosse flach-konvexe Kotyledonen von oval-länglicher Form, welche die zentrale konische Plumula einschliessen. Der Embryo füllt fast die ganze zentrale Spalte des Endosperms aus. Die in dem Gewebe der Kotyledonen und der Plumula unter dem Mikroskop sichtbaren grösseren runden Öffnungen, stellen die Anfänge künftiger Gefässe vor.

Der Haarschopf der Samen ist bis 2 cm lang und besteht aus einer sehr grossen Anzahl von langen, einzelligen, zylindrischen, innen hohlen, aussen glatten, silberglänzenden Haaren, die nur am Grunde durch eine braune Masse verbunden und in der Vertiefung der Samenspitze eingebettet liegen, während sie nach oben zu pinselartig divergieren.

Die nicht nur in der Rinde und den Fruchtkapseln, sondern auch in der Samenhaut reichlich vorhandenen Krystalle zeigen alle die Form kurzer rhomboedrischer Prismen (Hendyoeder), niemals die Form von Raphiden und bestehen aus oxalsaurem Kalke, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man auf dieselben erst mit Eisessig einwirkt, welcher sie nicht zu lösen im stande ist, darnach aber mit konzentrierter Schwefelsäure, welche letztere die Krystalle beim Erwärmen ohne Gasentwicklung löst und nach dem Erkalten die für Gyps charakteristischen Krystallnadeln giebt.

Einiges Interesse bieten übrigens auch die Farbenreaktionen, welche man durch Einwirkung gewisser mikrochemischer Reagentien auf die Gewebe der Rinde und des Samens der Periploca erhalten kann. So giebt z. B. Jodjodkaliumlösung folgendes recht hübsche Bild in den Rindegeweben. Die Korkschicht behält ihre ursprüngliche braune Färbung; in der intensiv grünen Collenchymschicht treten blaue Pünktchen von gefärbtem Amylum auf, die grossen porösen Sclerenchymzellen nehmen eine tiefgelbe Farbe an, während die Bastzellen ungefärbt verbleiben, bei letzteren tritt nur bedeutend schärfer die konzentrische Schichtung

der verdickten Wandungen und das sehr kleine Lumen hervor. Ungefärbt bleiben auch die Milchsaftröhren, alles übrige Gewebe der Mittel- und Innen-Rinde nimmt eine intensiv blaue Farbe an, während in den Zwischenräumen die durchsichtigen glänzenden Oxalatkrystalle hervortreten. Konzentrierte Schwefelsäure tingiert bei gewöhnlicher Temperatur die Korkschicht schwarzbraun, die Sclerenchymzellen hellgrün und das übrige Gewebe der Mittel- und Innenrinde erst hellrosa darnach violett. Eine ebensolche rosa-violette Farbe wird durch das genannte Reaktiv in dem Gewebe des Samenkernes hervorgerufen. Konzentrierte Salpetersäure, ebenso gesättigte Atzalkalienlösungen geben eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung in den Innenschichten der Rinde. Eisenchloridlösung ruft eine schwache schwarzviolette Färbung hervor, auch nehmen feuchte Rindenschnitte von der Berührung des Messers an der Luft bald eine schwarze Farbe an, was auf einen bedeutenden Gehalt an Gerbstoffen in der Rinde schliessen lässt.

Chemische Untersuchung der wirksamen Bestandteile der Periplocarinde.

Zur vorläufigen Aufklärung der chemischen Natur und einiger Eigenschaften der wirksamen Bestandteile der Rinde, wurden Versuche an Tieren und ebenso einige chemische Experimente mit Rindenauszügen, welche mit Hilfe verschiedener flüssiger Lösungsmittel erhalten wurden, ausgeführt. Auf diese Weise wurde nun konstatiert, dass die wirksamen Bestandteile der Rinde erstens: sich leicht in Äthyl- und Amylalkohol und ebenso in Wasser lösen, unlöslich aber in Äthyläther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther sind; zweitens: dass sie weder saurer noch basischer Natur sind, also weder zu den organischen Säuren, noch auch zu den Alkaloiden gehören, dagegen höchst wahrscheinlich zu der Gruppe der Glykoside gerechnet werden müssen, und endlich, dass sie aus ihren wässerigen Lösungen mittelst Tannin in Form einer schwer löslichen amorphen Verbindung ausgefällt werden können, ohne hierbei irgend welche tiefer gehende Veränderungen zu erleiden. Auf Grund dieser Daten wurde nun zur Isolierung der wirksamen Stoffe der Rinde folgende einfache Methode gewählt, die ausgezeichnet gute Resultate ergab.

Gröblich gepulverte lufttrockene Rinde ($1^1/_2$ Kilo) wurde wiederholt bei einer Temperatur nicht über 50^0 C. mit reinem $85^0/_0$ Äthylalkohol extrahiert. Von der hierbei resultierenden dunkelgrünen Tinktur wurde fast aller Alkohol im Wasserbade abgezogen, hierbei schieden sich aus dem restierenden wässerigen Fluidextrakte beim Erkalten dickflüssige Massen von dunkelbraungrün gefärbten und riechenden öligen und harzigen Stoffen aus, die mechanisch entfernt

wurden[1]). Um letztere vollständig zu beseitigen, wurde das Fluidextrakt nun successive mit Petroleumäther, Benzol und Äthyläther ausgeschüttelt, bis das wässerige Extrakt völlig klar geworden, eine braunrote Farbe angenommen und seinen spezifischen Bittermandelgeruch verloren hatte. Das auf beschriebene Weise gereinigte Fluidextrakt zeigte saure Reaktion, besass einen höchst bitteren, widerlichen Geschmack und enthielt ausser den Bitterstoffen noch viel — Kupfersalze reduzierenden Zucker und recht bedeutende Mengen von — Eisensalze grünlich färbenden Gerbstoffen. Da Tannin in dem konzentrierten wässerigen Fluidextrakte keinen Niederschlag hervorrief, letzterer erst bei starker Verdünnung auftrat, und bei niedriger Temperatur in grösserer Menge als bei erhöhter, so wurde das Fluidextrakt vorerst mit der zehnfachen Quantität destillierten Wassers verdünnt und bei möglichst niedriger Temperatur (7^0—8^0 C.) mit einer wässerigen Tanninlösung solange vermischt, als noch Trübung eintrat. Der nach einiger Zeit sich am Boden ansammelnde braunrote, amorphe und harzartige, doch plastische Niederschlag wurde hierauf mit kaltem Wasser ausgewaschen und möglichst innig mit noch feuchtem, frischgefälltem reinem Bleioxydhydrat im Ueberschuss vermengt, wobei eine hellgelbe, zerreibliche Masse erhalten wurde. Nach 24 Stunden wurde letztere dann zuerst mit reinem warmen Wasser, darnach mit kochendem Alkohol extrahiert. Der vollständig farblose und klare wässerige Auszug gab bei vorsichtigem Abdampfen des Wassers völlig farblose Krystalle des wirksamen Bitterstoffes. Aus dem spirituösen Auszuge erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels nur eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, feste, jedoch nur amorphe Masse, von äusserst bitterem Geschmacke, welche nach längerem Aufbewahren trübe und durch Eintrocknen rissig wird, jedoch nicht krystallisiert. Beim Lösen derselben in geringen Mengen warmen Wassers verwandelt sich die ganze Masse in einen Krystallbrei von mikroskopischen Nadeln. Da in der wässerigen, von dem Tanninniederschlage abgeschiedenen Flüssigkeit des ursprünglichen Rindenextraktes noch eine bedeutende Menge Bitterstoff zurückbleibt, wovon man sich leicht durch den bitteren Geschmack derselben überzeugen konnte, so wurde, um diese Reste des Bitterstoffes zu erlangen, die ganze Flüssigkeit stark eingeengt und zur Entfernung der Gerbstoffe mit frischgefälltem Bleioxydhydrat im Ueberschuss bearbeitet, und sodann wiederholt mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Von den gelblich gefärbten Amylalkoholauszügen wurde

[1]) Ein solches, nur mechanisch von den ölig-harzigen Stoffen gereinigtes Fluidextrakt wurde von Prof. Burschinsky zu seinen pharmakologischen Versuchen benutzt.

der Alkohol im Vakuumapparate bei einer Temperatur von 60—70° C. abdestilliert und der amorphe feste Rückstand in heissem Wasser gelöst. Bei langsamen Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine weitere Portion gelblich gefärbter Krystalle. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus reinem Wasser werden ebenfalls farblose und reine Krystallnadeln des Bitterstoffes erhalten, welcher ganz dieselben physikalischen, chemischen und sogar physiologischen Eigenschaften zeigt, wie der aus dem Tanninniederschlage erhaltene. Die Mutterlaugen, welche nach dem Aus- und Umkrystallisieren des Bitterstoffes zurückbleiben und nicht wenig von letzterem neben Zucker, Farb- und Harzstoffen enthalten, wurden, wie weiter unten mitgeteilt werden wird, zur Darstellung und Untersuchung der Spaltungsprodukte des Bitterstoffes verwandt. In Summa wurden 0,38% des völlig reinen krystallinischen Bitterstoffes aus der Periplocarinde gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften und elementare Zusammensetzung des aus der Rinde der *Periploca graeca* isolierten krystallinischen Bitterstoffes, den ich vorschlage „Periplocin" zu nennen, da derselbe, wie Versuche an Tieren beweisen, die giftige und spezifische Wirkung der Pflanze bedingt.

Die Krystalle des Periplocins sind völlig farblos und durchsichtig, bilden lange, sehr dünne und feine Nadeln, welche sich gewöhnlich in Form von ganzen oder halben Rosetten oder in Büscheln gruppieren, seltener einzelne Nadeln bilden, welche unter dem Mikroskope als lange und feine Prismen erscheinen.

Beim Beobachten im Polariskope erscheint beim Kreuzen der Nikkolschen Prismen in der Mitte der Krystallrosetten ein schwarzes rechtwinkliges Kreuz auf weissem Grunde (Interferenzkreuz.) Die Krystalle verlieren beim Trocknen bei 100° C. kein Krystallisationswasser und verändern ihre ursprüngliche Krystallform nicht. Beim Erhitzen in einem Capillarröhrchen im Glycerinbade bis auf 205° C. schmelzen die Periplocinkrystalle langsam zu einer dickflüssigen, gelblich gefärbten durchsichtigen Masse ohne Gasentwicklung und erstarren beim Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse. Bei höheren Temperaturen, von 215° C. an, zerlegt sich das Periplocin, die flüssige Masse bräunt und bläht sich auf, indem Gasbläschen entweichen. Auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, schmelzen die Krystalle erst, nehmen dann eine immer dunkler werdende Färbung an, blähen sich auf und entwickeln weisse Dämpfe von unbestimmtem Geruche, verbrennen darauf mit gelber russender Flamme, hierbei einen Geruch nach erhitztem Harze von Nadelhölzern verbreitend. Der geringe Kohlerückstand verbrennt beim Glühen vollständig. In Äthyl und Amylalkohol löst

sich das kryst. Periplocin sehr leicht, krystallisiert aber nachher sogar bei sehr langsamen Verdunsten des Alkohols nicht mehr, sondern verbleibt als durchsichtige amorphe Masse. In reinem Wasser löst es sich verhältnismässig schwieriger als in Spiritus und zwar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur lösen sich 1 Teil kryst. Periplocin in 125 Teilen Wasser. Solch eine Lösung ist völlig farblos und geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack und neutraler Reaktion, d. h. weder rotes noch blaues Lackmuspapier wird verändert. Eine bei 16—18° C. gesättigte wässerige Lösung von Periplocin wird beim Erwärmen bis auf 80° C. etwas trübe und scheidet bei Siedetemperatur sogar feine Krystallkrusten ab, das Periplocin ist demnach in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. In Äthyläther und Chloroform lösen sich nur Spuren von Periplocin, in Benzol und Petroleumäther ist es fast ganz unlöslich. Wässerige und spirituöse Lösungen des Periplocins sind optisch aktiv und drehen das polarisierte Licht nach rechts und zwar dreht eine 5% spirituose Lösung (im Polarimeter v. Soleil-Laurent [a pènombre] im Natriumlicht, bei einer t° von 16° C. und einer Rohrlänge von 1 Decimeter) um einen ganzen Grad nach rechts, also $[\alpha]D = +20^{0}$.

Gegen chemische Reagentien verhält sich das Periplocin folgendermassen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur die Periplocinkrystalle erst intensiv braunrot „ziegelfarben"; nachdem sich die Krystalle gelöst, nimmt die Flüssigkeit, wenn der Versuch in einem Uhrgläschen ausgeführt wird, an den Rändern eine rosa-, nach ungefähr 5 Minuten in blau-violett übergehende Farbe an. Darauf tritt nach 15—20 Minuten eine tief indigoblaue Färbung ein, welche sich allmählich der ganzen Lösung mitteilt und wenn die letztere nicht durchmischt wird, längere Zeit, 5 bis 6 Stunden, sich erhält. Nachher fängt die Farbe zu verblassen an und geht endlich in schmutzig rosa über. Beim Umschütteln von Periplocin und konz. Schwefelsäure im Probiergläschen erhält man nur eine rosarote Lösung, ebenso verhindert Brom das Eintreten der indigoblauen Färbung. Das Absorptionsspektrum der rosarot gefärbten Schwefelsäurelösung des Periplocins zeichnet sich durch eine breite dunkele Linie aus, die zwischen E und F des Sonnenspektrums gelegen ist, aber ohne scharfe Begrenzung der Ränder, ausserdem durch völlige Verdunkelung des ganzen blauvioletten Teiles des Spektrums.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Periplocin in der Kälte zuerst mit schnell verschwindender rosa, dann intensiv-gelber Farbe, welche beim Erwärmen noch dunkler und intensiver wird. Die Lösung bleibt dabei klar und verändert die Farbe nicht beim Neutralisieren mit Alkalien, durch Cyankalium aber wird sie dunkelrot gefärbt.

Starke Salzsäure löst das Periplocin in der Kälte erst ohne Veränderung, völlig farblos und klar auf, bald jedoch tritt eine Trübung in der Lösung auf, letztere nimmt eine grünlich blaue Farbe an und geht allmählich, schneller beim Erwärmen in hellgelb über, wobei zugleich eine amorphe bräunliche Masse niederfällt. Eisessig löst Periplocin sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen ohne alle Veränderung vollständig farblos auf. Wässerige Ätzammoniaklösung (10%) löst den Bitterstoff in der Kälte ohne Farbenveränderung und Zersetzung farblos auf. Konzentrierte Ätzkali- oder Natronlösung wirkt in der Kälte nicht auf Periplocin und löst es auch nicht. Aus gesättigten wässerigen Lösungen wird das Periplocin durch konz. Ätzalkalien sogar in Gestalt eines voluminösen flockigen weissen Niederschlages ausgefällt. Jodjodkalium, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure fällen Periplocin nicht aus wässerigen Lösungen, nur Tanninlösung giebt einen amorphen braunen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag.

Verdünnte Mineralsäuren wie Schwefel- und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändernd auf Periplocinlösung ein, beim Erwärmen aber bis auf 60°—70° C. geht eine Zersetzung vor sich; die Lösung trübt sich ohne Farbenänderung und es scheidet sich beim Siedepunkt des Wassers ein bedeutender, flockiger, völlig weisser Niederschlag ab, welcher in Wasser nicht löslich und nach längerem Stehen in eine undeutlich krystallinische Masse übergeht. Fehling'sche Lösung, mit einer konzentrierten wässerigen Periplocinlösung in der Kälte gemischt, trübt sich nur, scheidet aber selbst bei längerem Erwärmen bis auf 50° C. kein Kupferoxydul ab. Nach vorhergegangenem Kochen jedoch der Periplocinlösung mit verdünnter Schwefelsäure, reduziert dieselbe sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bei längerem Stehenlassen, schneller natürlich beim Erwärmen die Fehlingsche Kupferlösung.

Elementare Zusammensetzung des krystallinischen Periplocins.

Beim Verbrennen des bei 100° C. getrockneten kryst. Periplocins mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,210 Substanz gaben { 0,465 CO_2 = 60,38% C; 0,158 H_2O = 8,38% H

2) 0,235 Substanz gaben { 0,521 CO_2 = 60,47% C; 0,178 H_2O = 8,425% H.

Beim Verbrennen mit Natronkalk

3) 0,144 Substanz gaben 0,0 NH_3 = 0% N.

Nach dem Zusammenschmelzen von Periplocin mit KHO konnte in der Schmelze kein Schwefel konstatiert werden.

Das krystallinische Periplocin besteht folglich aus C, H und O und enthält im Mittel

	für die Formel	berechnet
60,42 % C		60,0 % C
8,4 % H	$-(C_5H_8O_2)-$	8,0 % H
31,18 % O		32,0 % O

Um das Molekulargewicht des Periplocins, welches auf Grund oben angeführter Daten unzweifelhaft zu den Glykosiden gehört, zu bestimmen und womöglich seine chemische Konstitution genauer zu erforschen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

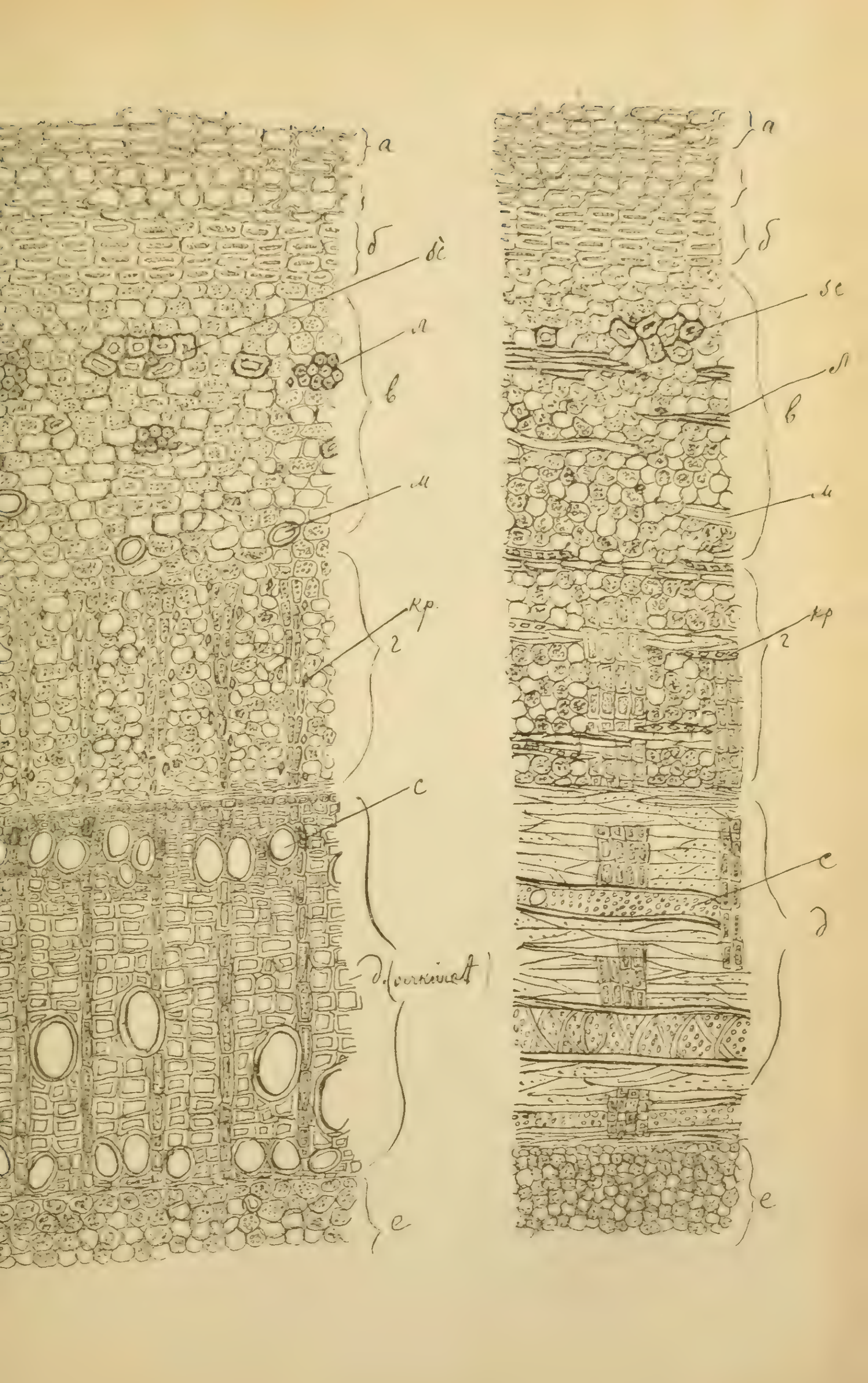
Da das Periplocin sich beim Erhitzen leicht zersetzt, so konnte natürlicherweise das Molekulargewicht nur bestimmt werden nach Veränderungen des Siede- oder Gefrierpunktes von Periplocin enthaltenden Lösungsmitteln.

Zu letzterem Zwecke ward die Beckmann'sche Methode (Bestimmung des Molekulargewichtes nach Erhöhung des Siedepunktes) gewählt, da dieselbe die Möglichkeit gewährt, das Periplocin wieder unverändert zurückzugewinnen.

Lösungsmittel in Grammen Absoluter Äthylalkohol.	Substanz in Grammen. Periplocin kryst.	Beobachtete Temperaturerhöhung.	Molekular-Gewicht.
38,6	0,1139	0,006°	565
38,6	0,282	0,013°	646

Das Mittel aus diesen zwei Versuchen = 605. Der grosse Unterschied in den zwei angegebenen Versuchsresultaten ist durch die Fehler zu erklären, die bei der Beobachtung so geringer Temperaturunterschiede ganz unausbleiblich sind. Dem oben angeführten Molekulargewichte des krystallinischen Periplocins entspricht so ziemlich die Formel $(C_{30}H_{48}O_{12}) = 6(C_5H_8O_2) = 600$.

Zur weiteren Erforschung der chemischen Konstitution des Periplocins wurden die Spaltungsprodukte, welche dieses Glykosid bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und erhöhter Temperatur liefern, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des vorhandenen reinen krystallinischen Periplocins benutzt, ausserdem aber noch eine gewisse Menge des hauptsächlichsten Spaltungsproduktes aus den Mutterlaugen, die nach dem Umkrystallisieren des Periplocins noch geblieben, gewonnen. Wie bereits oben berichtet, scheidet sich beim Kochen einer wässerigen Lösung von Periplocin mit verdünnter Schwefelsäure eine neue organische krystallisations-



а
б
в
м
кр.
г
с
е
а
б
л
в
м
кр
г
с
д
е

fähige Substanz ab, welche sich von dem Periplocin durch eine Unlöslichkeit oder sehr schwierige Löslichkeit in reinem Wasser unterscheidet. Daraufhin wurden nun die mit Wasser verdünnten Mutterlaugen des Periplocins, die noch gewisse Mengen von Zucker und anderer in Wasser löslichen Stoffe enthalten, zur Gewinnung des obenerwähnten Spaltungsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade 15—20 Minuten lang gekocht, die sich hierbei abscheidende rotbraune harzartige Masse wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die trockene gepulverte Substanz wurde sodann mit Chloroform, welches den grössten Teil der Substanz löst, ausgezogen. Nach Verflüchtigung des Chloroforms verblieb eine gelbe durchsichtige amorphe Masse, welche mit absolutem Äthyläther digeriert, eine fast farblose Lösung giebt und nach langsamen Verdunsten des Äthers verhältnismässig grosse, in strahlige Gruppen vereinigte, etwas grünlich-gelb gefärbte Krystalle hinterlässt. Der die Krystalle verunreinigende Farbstoff löst sich weder in Benzol noch Petroleumäther; doch gelang es durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol fast farblose Krystalle zu erhalten.

Reines krystallinisches Periplocin gab bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure folgende Mengen von Spaltungsprodukten:

1) 0,136 Periplocin in 25 ccm Wasser und 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) — 15 Minuten lang gekocht — bis aus der Flüssigkeit kein Niederschlag sich weiter ausschied, gaben — 0,054 = 37 % (bei 100° C. getrockneten) in Wasser unlöslichen Spaltungsproduktes in Form eines ganz weissen undeutlich krystallinischen Pulvers.

2) 0,056 Periplocin gaben 0,021 = 36,5 % Spaltungsprodukt.

Aus der, vom krystallinischen Niederschlag abfiltrierten sauren wässerigen Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch reines Baryumcarbonat entfernt. Die neutrale Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe durchsichtige, völlig in 95 % Alkohol lösliche, amorphe Masse, die einen süsslich bitteren Geschmack besitzt und Kupfersalze in alkalischer Lösung reduziert.

1) 0,136 Periplocin gaben 0,082 = 61 % zuckerartiger Masse
2) 0,056 „ „ 0,0201 = 60 % „ „

Eigenschaften und chemische Zusammsetzung des in Wasser fast unlöslichen, krystallisierbaren Spaltungsproduktes des Periplocins. Ich schlage vor, dieses Produkt „*Periplogenin*“ zu nennen.

Das Periplogenin löst sich sehr leicht in Äthylalkohol, sogar 70 % Spiritus, ebenso leicht in Chloroform, schwieriger in Äthyläther, ist gänzlich unlöslich in Benzol und Petroleumäther. In Wasser so-

wohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, als auch bei 100° C. löst sich das Periplogenin, wie mehrere Versuche ergaben, in dem Verhältnisse 1:2500. Der Geschmack der wässerigen, besonders aber der alkoholischen Lösungen ist bitter und etwas scharf auf der Zunge; die Reaktion vollständig neutral. Spirituose Lösungen trüben sich beim Verdünnen mit Wasser stark milchig und scheiden mit der Zeit Krystalle ab. Aus alkoholischer sowohl, als aus ätherischer Lösung, jedoch nicht aus der Chloroformlösung, krystallisiert das Periplogenin in Gestalt von, im Vergleich mit Periplocin, recht grossen und langen monoklinischen Prismen[1]) aus, welche sich in strahlige Gruppen vereinigen. Das in absolutem Alkohol gelöste Periplogenin dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts, jedoch stärker als Periplocin und zwar: $[\alpha]D = +30^0$. Bei 100° C. verlieren die Krystalle kein Krystallisationswasser und verändern ihre Form nicht. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 185° C.; die Krystalle schmelzen hierbei auf einmal, ohne die Farbe zu verändern und bilden eine leicht bewegliche Flüssigkeit; bei 200° C. beginnt sichtlich eine Zerlegung. An freier Luft auf Platinblech erhitzt, schmelzen die Periplogeninkrystalle erst zu einer gelben Flüssigkeit, stossen weisse Dämpfe aus, die entzündet, mit russender Flamme, ohne Kohlenrückstand verbrennen und einen harzartigen Geruch verbreiten. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Periplogeninkrystalle sogleich intensiv indigoblau, dann nach dem Auflösen der Krystalle geht die Farbe allmählich in rosa über und verschwindet endlich ganz. Sogar wässerige mit Schwefelsäure angesäuerte Periplogeninlösungen nehmen beim Eindampfen an den Rändern der Gefässe, wo sich feste Massen ansetzten, eine blaue Farbe an, ebenso mit einer solchen Lösung getränktes Filtrierpapier beim Austrocknen. Die weiter oben beschriebene Farbenreaktion des Periplocins mit konz. Schwefelsäure — die anfänglich auftretende ziegelrot-braune Farbe und nachfolgende Veränderung derselben in violett und indigoblau — kann jetzt die Erklärung finden, dass nämlich die braunrote Farbenreaktion nur dem Periplocin eigentümlich ist, während das bei der Einwirkung von Schwefelsäure sich abspaltende Periplogenin die indigoblaue Farbe annimmt. Konzentrierte Salz-, Salpeter- und Essigsäure, ebenso die Ätzalkalien verhalten sich gegen das Periplogenin ähnlich wie gegen das Periplocin, nur scheinen die Farbenreaktionen schneller bei ersterem als bei letzterem aufzutreten. Tannin giebt in wässeriger Periplogeninlösung einen gelben amorphen Niederschlag; die übrigen allgemeinen Alkaloidreagentien wie: Jod, Quecksilber- und Platinchlorid, Pikrinsäure etc. fällen das Periplogenin nicht. Die bei der Einwirkung

---

[1]) Nach Bestimmung des Prof. d. Mineralogie A. Saitzeff in Tomsk.

von starker Salzsäure sich ausscheidende harzartige, gelbe, in Wasser unlösliche, in Spiritus sich leicht lösende Masse, ebenso wie die darüber stehende gelbliche saure Lösung, reduzieren Fehling'sche Flüssigkeit weder in der Kälte noch beim Kochen. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sowohl Periplogenin als auch Periplocin zu einem Körper, der dem Trinitrophenol nahe stehen könnte, da die intensiv gelb gefärbten Lösungen, gleichwie die beim Verdunsten derselben restierende gelbe, feste Masse von Ätzkalien ohne Farbenänderung gelöst und von Cyankalium eine dunkelrote Farbe annehmen.

Die Elementaranalyse des Periplogenins ergab folgende Resultate. Bei 100° C. getrocknetes, aus reinem kryst. Periplocin dargestelltes Periplogenin gab

1) 0,066 Substanz $\begin{cases} 0,1733\ CO_2 = 71,612\ \%\ C \\ 0,0505\ H_2O = 8,5\ \%\ H. \end{cases}$

Aus den Periplocinmutterlaugen dargestelltes, krystallinisches Periplogenin:

2) 0,146 Substanz $\begin{cases} 0,384\ CO_2 = 71,731\ \%\ C \\ 0,144\ H_2O = 8,675\ \%\ H. \end{cases}$

Im Mittel	Für die Formel	berechnet
71,671 % C		71,624 % C
8,587 % H	— $C_{24}H_{34}O_5$ —	8,458 % H
19,742 % O		19,91 % O

Eine genauere Bestimmung des Gewichtes der bei der Spaltung des Periplocins sich bildenden Produkte — des Periplogenins und der zuckerartigen — Kupfersalze reduzierenden Masse, ausserdem eine genauere Erforschung des chemischen Charakters dieser letzteren, mussten, meiner Meinung nach, gewisse Aufschlüsse über den eigentlichen Prozess der Spaltung des Periplocins und über die engere, chemische Konstitution des letzteren liefern. Zu diesem Zwecke wurden, ungeachtet der geringen zur Verfügung stehenden Mengen von Material, folgende Versuche unternommen.

Oben wurde bereits mitgeteilt, dass bei der Zerlegung des Periplocins vermittelst verdünnter Schwefelsäure sich ungefähr 37 % festen Periplogenins ausscheidet und gegen 60 % amorpher bittersüsslich schmeckender, zuckerhaltiger Masse erhalten werden. Da nun das Periplogenin, obwohl sehr schwer, dennoch in Wasser löslich ist, so musste, selbstverständlich, eine gewisse Menge desselben in der wässerigen Flüssigkeit zurückbleiben und somit sich dem zuckerhaltigen Spaltungsprodukte beimengen, worauf auch der bitterliche Geschmack des letzteren hinweist. Zur Entfernung des Periplogenins aus der zuckerhaltigen Masse wurde Chloroform benützt, welches letztere nur Periplogenin löst. Nach Verdunsten des Chloroform-

auszuges wurde im Mittel von zwei Versuchen — gegen 26% festen Periplogenins erhalten, was mit den in fester Form zuerst ausgeschiedenen 37%, zusammen gegen 63% ausmacht.

Die von dem Periplogenin befreite zuckerhaltige, weder in Chloroform noch Äther sich lösende Masse, ist leicht dagegen in Wasser und sogar 95% Alkohol löslich, zu einer gelblichen, schwach süsslich schmeckenden Flüssigkeit. Aus der wässerigen Lösung bilden sich, bei langsamen Verdunsten, schöne, nadelförmige Krystalle, welche sich in Form von Schneeflocken oder federbartartig gruppieren. Im Ganzen wurden von diesem krystallisierenden Zuckerstoffe in zwei Versuchen gegen 31% (bei 100° C getrocknet) von dem in Arbeit genommenen Periplocin gewonnen. Wässerige Lösungen desselben reduzieren Fehling'sche Lösung, jedoch nicht in dem quantitativen Verhältnisse wie Glykose und zwar ungefähr um den zehnten Teil weniger. Salzsaures Phenylhydrazin giebt in Gegenwart von essigsaurem Natron beim Kochen mit dieser Zuckerlösung nur einen Anflug von gelben krystallinischen Nadeln. Eine weitere Untersuchung dieser Zuckerart, eine Elementaranalyse etc., konnte leider aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden, so dass es unermittelt blieb, ob dieselbe wirklich Glykose, oder, was wahrscheinlicher ist, ein demselben nahestehendes Kohlehydrat vorstellt. Ungeachtet dessen kann man, wenn man die obenangeführten Data, ausserdem das für Periplocin festgestellte Molekulargewicht und die für Periplogenin berechnete empirische Formel in Berücksichtigung zieht, sich den ganzen, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure hervorgerufenen Spaltungsprozess des Periplocins wohl folgendermassen vorstellen:

Ein	Molekül	Periplocin	$C_{30}H_{48}O_{12}$	zerfällt hierbei in
„	„	Periplogenin	$C_{24}H_{34}O_5$	
„	„	Zucker	$C_6H_{12}O_6$	
„	„	Wasser	H_2O.	

Auch die theoretisch berechneten quantitativen Verhältnisse der Spaltungsprodukte unter einander, und zwar: Periplogenin = 67%; Zucker 30%; Wasser 3%, entsprechen so ziemlich den bei den Versuchen erhaltenen Gewichtsmengen von Periplogenin 63% und Zuckerstoff 31%.

Von der Richtigkeit dieser unserer Annahme überzeugt uns überdem noch das Faktum, dass bei der obenbeschriebenen Spaltung des Periplocins keine gasförmigen noch riechenden oder flüchtigen Stoffe sich entwickeln oder gebildet werden; der Spaltungsprozess geht ganz glatt und bei verhältnismässig niedriger Temperatur vor sich, so dass

also Verluste von irgend welchen unbestimmten Stoffen bei der Spaltung des Periplocins fast ausgeschlossen sind.

Was die übrigen Nebenbestandteile betrifft, die in der Periplocarinde enthalten sind, so ist hier folgendes zu bemerken. Der riechende Stoff, welcher der Rinde den Bittermandelgeruch verleiht, konnte nicht isoliert werden. Er ist sichtbarlich wenig flüchtig, obzwar er mit den Alkoholdämpfen überdestilliert, doch in geringen Mengen. Der grösste Teil desselben verbleibt in dem wässerigen Extrakt — richtiger den öligen und harzartigen, sich absondernden Massen des Extraktes — aus welchem er zusammen mit diesen Massen durch Äther-Benzol dem Extrakt entzogen werden kann. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel teilt er dem gefärbten, ölig-harzigen Rückstande seinen spezifischen Geruch mit. Überhaupt muss die Menge des in der Rinde enthaltenen riechenden Prinzipes eine sehr geringe sein und dasselbe, dem Geruche nach zu urteilen, welcher ausserdem beim Behandeln der es enthaltenden Substanzen mit Salpetersäure völlig verschwindet, nahe dem Benzaldehyd verwandt sein. Aus dem ursprünglichen, ungereinigten, wässerigen Fluidextrakte der Periplocarinde entzieht Äthyläther, bei wiederholtem Ausschütteln gegen 2.5% der dickflüssigen, öligen, tiefdunkelgrün gefärbten Masse, aus welcher letzteren Petroleumäther gegen 78% dunkelgrünen fetten Öles extrahiert, das an der Luft lange Zeit nicht eintrocknet und einen besonderen, nicht bittermandelähnlichen Geruch besitzt. Die übrig bleibenden 22% der Masse bilden ein dunkelgrünes, durchsichtiges, in Spiritus leicht lösliches Weichharz (Balsam), das den spezifischen Bittermandelgeruch zeigt und aus einer geringen Menge, in heissem Wasser löslichen und zu einer festen, spröden, gelbbraunen Masse eintrocknenden, bitterlich schmeckenden geruchlosen Stoffe und aus grüngefärbtem, lange weich bleibendem Harze besteht. In dem wässerigen mit Äther ausgezogenen Fluidextrakte der Rinde befinden sich viel, durch Bleisalze fällbare und Eisensalze grünfärbende Gerbstoffe und Gallussäure und ausserdem gegen 10% Kupfersalze reduzierenden Zuckers.

Bei 100° C. getrocknete Periplocarinde giebt 10,85% Asche, die aus 40,75% CaO; 0,28% MgO; 1,33% K_2O; 7,2% Na_2O; Spuren von Eisen; 16,49% P_2O_5; 10,2% SO_3; 0,92% SiO_2 und Spuren von Chlor besteht.

Indem ich hiermit den pharmazeutisch-chemischen Teil der Untersuchung der Periplocarinde schliesse, kann ich nicht umhin, auf die sehr interessante Thatsache hinzuweisen, welche in die Augen fällt, wenn man die Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des von mir isolierten Periplocins mit denjenigen Verbindungen vergleicht,

welche bis jetzt aus anderen Asclepiadengewächsen gewonnen worden und ebenso mit den glykosidischen Körpern, die in dem roten Fingerhute und einigen Apocyneen enthalten sind.

Alle bisher beschriebenen aus verschiedenen Asclepiadeen dargestellten wirksamen Bestandteile wie: Asclepiadin aus *Asclepias Vincetoxicum*[1]; Asclepion aus *Asclep. syriaca*[2]; Asclepin aus *Asclep. tuberosa*[3], und die Bitterstoffe, welche C. Gram aus *Vincetoxicum offic., Asclep. curass.* und *incarnata*[4] gewonnen; weiter Cynanchin aus *Cynanchum acut. (Solenostemma)*[5]; Condurangin aus *Gonolobus Condurango*[6] haben, nach Allem, was von ihnen bisher bekannt, wenig Gemeinsames mit dem Periplocin weder in ihren chemischen noch auch physiologischen Eigenschaften. Nur das in neuerer Zeit von Hooper aus der ostindischen *Tylophora asthmatica (Asclepias vomitoria)* dargestellte Thylophorin[7] zeigt einige Ähnlichkeit mit dem Periplocin in den Reaktionen mit Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure, doch ist ersteres, nach der Behauptung des Autors, eine organische Base, „ein Alkaloid“ und kein Glykosid, wie Periplocin. Übrigens sind alle hier aufgezählten, von verschiedenen Forschern in den Asclepiadeen aufgefundenen wirksamen Stoffe noch so wenig studiert und stellen gewiss in vielen Fällen nicht ganz chemisch reine Körper vor, dass es sehr schwierig ist, über ihre eigentliche chemische Natur und ihre Eigenschaften schon jetzt irgend ein sicheres Urteil zu fällen. Mehr Interesse für uns bieten die Glykoside, die aus einigen Apocyneen und aus der *Digitalis purpurea* ausgeschieden worden, wie z. B. Ouabain, Strophantin und Digitalin, welche sowohl in ihren pharmakodynamischen als auch chemischen Eigenschaften in vieler Hinsicht eine auffallende Analogie mit dem Periplocin darbieten. Besonders interessant in dieser Richtung ist das Digitalin von Schmiedeberg[8], welches von letzterem aus der käuflichen, sogenannten deutschen Digitalinsorte isoliert und beschrieben worden, da dieses Glykosid in vielen physikalischen Eigen-

---

1) Feneulle. Journal de Pharmacie 1825. Harnack. Archiv f. exper. Pathologie und Pharmacologie. 1874. S. 302.

2) List. Annal. d. Chemie und Pharmacie. Band LXIX. 1849.

3) Positive medical agent. by the authority of the american chem. Institut. New York 1855.

4) Dr. C. Gram. Arch. f. exper. Patholog. und Pharmacologie Bnd. 19, 1885.

5) Buttlerow. I. d. Chemie und Mineral. 1875. Hesse. Annal. d. Chemie und Pharmacie 180. 182.

6) Vulpius. Journal d. Pharmacie 1873. Carrara. Gazz. chim. XXI.

7) Hooper. Pharm. Journ. and Transact. 1891. 1073. 617.

8) Schmiedeberg. Archiv f. exp. Pathol. und Pharmacol. Bnd. 16. 1882.

schaften, wie zum Beispiel: Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso seine empirische Zusammensetzung mit denen des Periplocins übereinstimmt. Leider sind aber bis jetzt unsere Kenntnisse über dieses Schmiedebergsche Digitalin so unvollständig und ungenügend, dass es noch nicht möglich ist, irgend welche sicheren Schlüsse über Identität oder nahe Verwandtschaft dieser beiden organischen Verbindungen zu ziehen.

Dessenungeachtet scheint es mir, wenn man z. B die Beobachtung von Walz[1]) berücksichtigt, der aus der *Digitalis purpur.* ein krystallinisches Digitalin dargestellt, dem er zwar eine andere, von dem Schmiedebergschen Digitalin abweichende Formel und chemische Zusammensetzung giebt, welches jedoch optisch aktiv ist und die Polarisationsebene nach links und zwar um —30⁰ dreht, dann weiter die Ähnlichkeit einiger physikalischen und chemischen Eigenschaften des Periplocins mit den wirksamen glykosidischen Körpern, die von vielen Forschern aus der Digitalis gewonnen worden, in Betracht zieht, der Gedanke nahe liegt, dass, wenn noch genauere Beobachtungen über die hier angeregte Frage vorliegen werden, das Periplocin als isomer oder polymer des Digitins von Schmiedeberg erkannt werden wird oder überhaupt des glykosidischen Körpers, welches die spezifische Wirkung der Digitalis auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck bedingt.

Dass alle Digitalis ähnlich wirkenden Glykoside im allgemeinen, speziell aber Digitalin, Periplocin, Strophantin, Ouabain, aller Wahrscheinlichkeit nach auch chemisch unter einander verwandt sind, zwischen ihnen ein gewisses genetisches Band existiert, darauf deutet unter anderem der Umstand, dass beim Vergleichen der, für das Periplocin festgestellten Molekularformel mit der Formel, welche Arnaud dem von ihm aus dem Holze der *Acanthera Ouabaio* gewonnenen Glykoside Ouabain giebt[2]) letzteres gleichsam als Aldehyd des Periplocins oder Digitalins erscheint, da es nur um zwei Atome Wasserstoff in seinem Moleküle weniger enthält als die letzteren. Das Strophantin endlich wird gegenwärtig schon von vielen Chemikern als Methylderivat des Ouabains angesehen. Eine endgültige Lösung dieser höchst interessanten Frage gehört natürlich der Zukunft an, doch ist es möglich, dass die noch unbeendigten Arbeiten Kilianis[3]) über die wirksamen Bestandteile der *Digitalis purpurea* uns die Möglichkeit

[1]) Husemann und Hilger. Pflanzenstoffe, Walz's Digitalinpräparate.

[2]) Arnaud. Compt. rend. 106.

[3]) Kiliani, Archiv für Pharmacie 1895.

geben werden das Verhältnis zwischen den Digitalinen und unserem Periplocin genauer zu präzisieren.

Erklärung der Abbildungen.

No. 1. *A.* Querschnitt; *B.* Längsschnitt des Periplocastammes; *a.* Korkschicht; δ. Collenchym; *b.* Mittelrinde; ι. Innenrinde; *d.* Holzschicht; *e.* Mark; *sc.* Sklerenchymzellen; *dl.* Bastzellen; *M.* Milchsaftgefässe; *kp.* Kalkoxalatkrystalle; *c.* Holzgefässe.

No. 2. *A.* Samen mit Haarschopf; *B.* Querschnitt des Samens; *D.* reife geöffnete Fruchtkapsel mit Samen; *o.* Samenschale; *e.* Endosperm: *c.* Cotyledonen; *p.* Plumula; *m.* Raphe; *kp.* Krystalle von oxalsaurem Kalke.

Tomsk, den 16. Januar 1897.

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Leipzig.

Über Basilicumöl.

Von J. Bertram und H. Walbaum.

(Eingegangen den 13. Februar 1897.)

Das Basilicumöl wird in Frankreich und Spanien sowie auf der Insel Réunion aus dem blühenden Kraute von *Ocimum Basilicum* durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Die Produktion ist nicht bedeutend, da das Öl nur für Parfümeriezwecke eine bescheidene Verwendung findet. In Deutschland, wo die Basilienpflanze ebenfalls gut gedeiht und oft in Gärten gezogen wird, ist dieselbe neuerdings in grösserem Mafsstabe von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig angebaut worden.

Obgleich das Basilicumöl schon seit langen Jahren bekannt ist, so sind doch bisher keine ausführlichen Untersuchungen über seine Zusammensetzung veröffentlicht worden.

In der chemischen Litteratur finden sich darüber nur zwei kurze Notizen. Nach Bonastre[1]) enthält das Basilicumöl einen festen Bestandteil den „Basilicumcamphor". Dumas und Peligot[2]) haben diese Substanz analysiert und festgestellt, dass sie die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3$ hat.

---

[1]) Journal de Pharm. 1831. 647.

[2]) Liebigs Annalen 14, 75.

Wir haben dieses Stearopten im Basilicumöl nicht auffinden können, und neigen uns der Ansicht zu, dass es Terpinhydrat gewesen ist, welches aus dem im Öle enthaltenen Pinen durch Wasseranlagerung entstanden war.

Hirschsohn[1]) hat mittelst der von ihm entdeckten Jodol-Cineolverbindung Cineol im Basilicumöl nachgewiesen. Diese letztere Angabe können wir durchaus bestätigen.

Zu den Untersuchungen, über welche wir hier berichten wollen, haben wir Basilicumöl von der Insel Réunion verwendet. Es hatte bei 15° das spezifische Gewicht 0,954, die optische Drehung betrug + 10° 12′ bei 100 mm Rohrlänge.

Da das Öl geringe Mengen verseifbarer Bestandteile enthielt, so wurde es zunächst mit alkoholischem Kali eine Stunde lang erwärmt und alsdann mit Wasserdampf destilliert, wobei ein farbloses Öl überging. Die im Kolben zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit wurde filtriert und mit Schwefelsäure übersättigt, dabei schieden sich geringe Mengen braunen Harzes ab, auf dessen Untersuchung wir verzichteten.

Das nach der Verseifung erhaltene Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Es siedete bei 10 mm Druck zwischen 75° und 140°; die Hauptmenge ging von 90—93° über. Die einzelnen Fraktionen wurden weiter untersucht und dabei folgende Substanzen nachgewiesen.

Pinen (rechtsdrehend).

Die niedrig siedenden Anteile des Öls gaben nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches zwischen 160 und 170° siedete und die optische Drehung + 44° 16′ bei 100 mm Rohrlänge zeigte. Diese Fraktion besteht im wesentlichen aus Pinen, denn sie giebt, in der von Wallach angegebenen Weise behandelt, reichliche Mengen von Pinennitrolbenzylamin: Schmp. 123°.

Cineol.

In Uebereinstimmung mit der oben citierten Angabe von Hirschsohn konnten wir in der von 175—200° siedenden Fraktion Cineol nachweisen.

Beim Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff in das mit Petroläther verdünnte, gut gekühlte Oel entstand der bekannte schwere Niederschlag von Cineolhydrobromid, welcher auf Zusatz von Wasser reines Cineol gab.

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893. 419.

Auch mit Hilfe der Hirschsohnschen Jodol-Reaktion konnten wir das Cineol nachweisen. Nach dem Auflösen von Jodol in dem Öle krystallisierte beim Erkalten die Jodol-Cineol-Verbindung aus, welche durch Erwärmen mit Kalilauge reines Cineol abspaltete.

Die von Hirschsohn entdeckte Jodol-Cineol-Reaktion zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus und ist deshalb in unserem Laboratorium häufig mit gutem Erfolge zum Nachweise des Cineols in ätherischen Ölen angewandt worden. Da Herr Magister Hirschsohn, welcher die Methode vor 4 Jahren in d. Pharm. Zeitschrift für Russland, Jahrgang 1893, S. 49 veröffentlichte, bisher nichts über die chemische Zusammensetzung der Cineoljodolverbindung mitgeteilt hat, so erschien es uns im Interesse der Sache wünschenswert diese Substanz näher zu studieren. Zu diesem Zweck wurde in 100 g Cineol unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Jodol eingetragen, als dasselbe in Lösung ging. Aus der gesättigten, warm filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, welche auf einem Filter gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung bildet schöne, gelblich grün gefärbte Krystalle, welche gegen Licht und Lösungsmittel ziemlich beständig sind. Beim Erwärmen mit Natronlauge zerlegt sich die Verbindung, wie auch Hirschsohn angiebt, unter Abspaltung von Cineol. Mit Wasser kann man sie längere Zeit ohne wahrnehmbare Zersetzung kochen.

Aus Alkohol und Benzol lässt sich die Verbindung gut umkrystallisieren; in Petroläther ist sie kaum löslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 112°, doch ist derselbe nicht scharf, da in der Nähe dieser Temperatur Zersetzung eintritt.

Die Jodbestimmung der aus Benzol umkrystallisierten Substanz zeigte, dass eine Doppelverbindung von einem Molekül Jodol mit einem Molekül Cineol vorliegt.

0,4582 g Substanz gaben 0,5898 g AgJ = 69,56 % Jod.

Berechnet für $C_4J_4NH \cdot C_{10}H_{18}O$ = 70,06 % Jod.

Camphor. $C_{10}H_{16}O$.

Die von 200—203° siedende Fraktion des Basilicumöls hatte einen intensiven Camphorgeruch. Es gelang uns nicht, den Camphor direkt zu isolieren, doch konnten wir seine Anwesenheit durch Überführung in das Camphoroxim nachweisen.

Die Fraktion wurde mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Atzkali gekocht, der Alkohol abdestilliert, durch Einleiten von Wasserdampf die leicht flüchtigen Bestandteile von dem schwerer flüchtigen Oxim getrennt und dieses

durch Umkrystallisieren aus Petroläther in glänzenden bei 118° schmelzenden Prismen gewonnen. Die alkoholische Lösung des Oxims war linksdrehend, das Oel enthielt also Rechts-Camphor[1]).

Methylchavicol (Methyläther des Paraallylphenols)

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2 \cdot CH : CH_2. \end{matrix}$$

Wie oben mitgeteilt, siedete die Hauptmenge des Basilicumöls unter 10 mm Druck zwischen 90 und 93°. Diese Fraktion destillierte bei Atmosphärendruck von 215—216°; das spez. Gew. betrug 0,969 bei 15°, die optische Drehung + 5° 57′ im 100 mm-Rohr, die Refraktion $\frac{n}{D}$ 1,51371 bei 20°.

Da eine vorläufige Untersuchung der Substanz ergab, dass dieselbe nicht unerhebliche Mengen von Camphor enthielt, dessen vollständige Entfernung uns weder durch wiederholte Fraktionierung, noch durch Behandlung des Öls mit Hydroxylamin gelang, so mussten wir darauf verzichten die Zusammensetzung der Verbindung mit Hilfe der Elementaranalyse zu ermitteln. Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen werden, ist es uns gelungen, auf anderem Wege die Natur dieses Hauptbestandteils des Basilicumöls mit voller Sicherheit festzustellen.

Oxydation.

a) Anissäure: $C_6H_4 \begin{matrix} OCH^3 & (4) \\ COOH & (1) \end{matrix}$

25 g der Fraktion wurden mit 3 Litern einer warmen 3%igen Lösung von Kaliumpermanganat längere Zeit geschüttelt.

Die vom Manganniederschlage abfiltrierte farblose Flüssigkeit wurde eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Dabei schieden sich grosse Mengen einer festen, farblosen Säure ab, welche aus Alkohol in derben, glänzenden Nadeln krystallisierte, die bei 184° schmolzen und alle Eigenschaften der Anissäure zeigten.

b. Homoanissäure: $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 & (4) \\ CH_2 \cdot COOH & (1) \end{matrix}$

30 g der Fraktion wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 2 Litern Wasser und 20 g Essigsäure in der Kälte geschüttelt.

Nach beendeter Reaktion wurde die Flüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, dann filtriert, abge-

---

1) Beckmann, Liebigs Ann. 250, 354.

dampft, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feste Säure, welche aus heissem Wasser in schönen glänzenden, bei 84—85° schmelzenden Blättchen krystallisiert. In Alkohol, Benzol und siedendem Wasser ist die Säure leicht löslich, schwer in kaltem Wasser und Petroläther.

Wir stellten das Silbersalz dar, welches aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde, die Analyse desselben ergab folgendes:

0,2928 g Silbersalz = 0,1162 g Ag = 39,65 % Ag
0,3334 g „ = 0,1334 g Ag = 40,01 % Ag
berechnet für $C_9H_9O_3Ag$ = 39,56 % Ag

Die Homoanissäure wurde zuerst von Cannizzaro[1]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Anisylchlorid und Erhitzen des entstandenen Anisylchlorids mit Kalilauge dargestellt. Die so gewonnene Säure schmilzt nach Cannizzaro bei 85—86° und stimmt auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollkommen mit unserem Präparat überein.

Aus der Bildung von Homoanissäure bei der Oxydation der Hauptfraktion des Basilicumöls mussten wir den Schluss ziehen, dass diese Fraktion eine Verbindung enthält, in welcher der Atomkomplex $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3(4) \\ CH_2-CH=(1) \end{matrix}$ vorhanden ist, doch blieb es noch zweifelhaft, ob der Methyläther des Paraallylphenols oder eines Homologen derselben vorläge. Durch die nachstehend beschriebene Umwandlung der Verbindung in Anethol konnte auch diese Frage mit Sicherheit entschieden werden.

Umwandlung in Anethol (Parapropenylphenolmethyläther).

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 & (4) \\ CH=CH_2-CH_3 & (1) \end{matrix}$$

100 g der Hauptfraktion wurden mit Natriumalkoholat einige Stunden auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert. Das ölige Destillat enthielt erhebliche Mengen von Borneol, welches sich aus dem Vorlaufe nach einigen Tagen in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 206—207° ausschied. Dasselbe war zweifellos durch Reduktion des in dieser Fraktion, wie oben erwähnt, enthaltenen Camphors entstanden.

Um das Borneol zu entfernen, wurde das Destillat mit Bernsteinsäureanhydrid erhitzt und dadurch der Alkohol zum grössten Teil an

[1]) Lieb. Annalen 117, 243.

Bernsteinsäure gebunden. Beim nochmaligen Destillieren mit Wasserdampf blieb das schwer flüchtige Bornylsuccinat im Kolben zurück.

Das Destillat siedet nun nach zweimaligem Fraktionieren bei 232—233°; das spez. Gew. desselben betrug 0,990° bei 15°; der Brechungskoeffizient $\frac{n}{D}$ 1,57406 bei 17°, es war infolge eines geringen Borneolgehaltes, optisch aktiv und drehte im 100 mm Rohr + 1° 40′.

Im Kältegemisch erstarrte das Destillat zu einer festen Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisieren mit Petroläther reines Anethol vom Schmelzpunkt 22°, dem charakteristischen Geruch und dem intensiv süssen Geschmacke dieser Verbindung gewonnen wurde.

Damit war der Beweis geliefert, dass die Hauptmenge des Basilicumöls aus dem Methyläther des Paraallylphenols, dem Methylchavicol $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3 \quad\quad\quad\quad\quad (4)}{CH_2{-}CH = CH_2\ (1)}$ besteht, welches unbedingt als wertvollster Bestandteil des Öls anzusehen ist.

Quantitative Bestimmung des Methylchavicols.

Nachdem die chemische Natur des Hauptbestandteils des Basilicumöls festgestellt war, erschien es wünschenswert, nun auch den Gehalt des Öls an dieser Verbindung zu ermitteln. wir haben uns zu diesem Zwecke der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode bedient.

0,4816 g Réunion Basilicumöl gaben 0,4588 g. AgJ entsprechend 12,57% OCH_3.

Berechnet für Methylchavicol 20,94% OCH_3.

Mithin enthielt das Basilicumöl 60% Methylchavicol.

Im Anschluss an diese Untersuchung möge hier eine kurze Zusammenstellung der Litteratur über das Chavicol und seinem Methyläther Platz finden.

Das Chavicol wurde im Jahre 1888 von Eykman[1]) im ätherischen Öl der javanischen Betelblätter (*Chavica Betle*) aufgefunden und als Paraallylphenol erkannt.[2]) Derselbe Forscher stellte den Methyläther des Chavicols dar und wies nach, dass derselbe bei der Oxydation Anissäure $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3\ (4)}{COOH\ (1)}$ giebt, daneben entstanden geringe Mengen einer anderen in heissem Wasser löslichen Säure,

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22. 2736.

[2]) Vergl. die in unserem Laborator. ausgeführten Untersuchungen verschiedener Beteloele s. Journ. pr. Ch. N.F. 39. 349. Berichte v. Schimmel & Co. Apr. 1890 S. 6 u. Okt. 1891 S. 5.

welche Eykman als Homoanissäure $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2COOH \end{matrix}$ ansprach, aber wegen Mangel an Material nicht sicher charakterisieren konnte.

In einer späteren Abhandlung[1]) zeigte Eykman, dass das Methylchavicol (Paraallylphenolmethyläther) durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali in das isomere Anethol (Parapropenylphenolmethyläther umgewandelt wird.

Das Methylchavicol wurde im Jahre 1892 von Schimmel & Co. im Esdragonöl[2]) und im ätherischen Öl der Anisrinde[3]) aufgefunden.

Später beschäftigte sich Grimaux[4]) mit der Untersuchung des Esdragonöls, das daraus isolierte Methylchavicol, welches er „Estragol" nannte, führte er durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über und wies nach, dass das Estragol bei der Oxydation Anissäure giebt. —

Nachdem es uns gelungen war, aus dem Methylchavicol des Basilicumöls durch geeignete Oxydation Homoanissäure zu gewinnen, haben wir auch das Esdragonöl in gleicher Weise (s. oben) mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei ebenfalls Homoanissäure, Schmp. 85°, in guter Ausbeute erhalten. In einem Esdragonöl, welches von uns selbst aus frischen Pflanzen der Miltitzer Versuchsfelder destilliert worden war, haben wir den Gehalt an Methylchavicol mit Hilfe der Zeisel'schen Methoxylbestimmung quantitativ ermittelt.

0,3682 g Öl gaben 0,3910 g AgJ entsprechend 14,2% OCH_3.

Berechnet für $C_6H_4 \langle \begin{matrix} OCH_3 \\ C_3H_5 \end{matrix}$ 20,94% OCH_3

Das Öl enthielt also 67,8% Methylchavicol.

Das Esdragonöl ist das beste Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Chavicolmethyläther und von Homoanissäure.

In den letzten Jahren ist das Methylchavicol ferner noch nachgewiesen worden im Öl von *Persea gratissima*[5]), im Bay-Öl *(Mircia acris)*, welches daneben auch noch Chavicol enthält[6]) und endlich, in geringen Mengen, im Anisöl und im Sternanisöl[7]).

Schliesslich möge hier noch die interessante Arbeit von Hell und Gab „über das Isoanethol"[8]) erwähnt werden. Die genannten

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 23. 859.

2) Bericht v. Schimmel & Co. Apr. 1892, S. 17.

3) Bericht v. Schimmel & Co. Apr. 1892, S. 40.

4) Compt. rend. 117. 1189.

5) Bericht von Schimmel & Co., Oktob. 1894, S. 71.

6) Bericht von Schimmel & Co., Apr. 1895, S. 11. Pharm. Rundschau, New York 1895, S. 60.

7) Bericht von Schimmel & Co. Oktob. 1895, 6.

8) Ber. d. D. chem. Ges. 29, 344.

Autoren haben das Methylchavicol (Estragol, Isoanethol) des Estragonöls in das bei 62,4° schmelzende Monobromisoanetholdibromid

$$C_6H_3Br <^{OCH_3}_{CH_2 - CHBr - CH_2Br}$$

übergeführt; aus dieser Verbindung entsteht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch das Keton

$$C_6H_3Br <^{OCH_3}_{CO - CHBr - CH_2Br},$$

welches beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat Bromanissäure $C_6H_3Br\,{}^{OCH_3}_{COOH}$ liefert.'

Durch diese Arbeit wurde auf rein chemischem Wege der Beweis geliefert, dass die C_3H_5-Gruppe des Methylchavicols die Konstitution $-CH_2-CH=CH_2$ haben muss.

Einen weiteren schlagenden Beweis für die Richtigkeit dieser Konstitutionsformel liefert die oben mitgeteilte Bildung der Homoanissäure bei geeigneter Oxydation des Methylchavicols.

Deutsches Basilicumöl.

Da uns ein kleines Quantum Basilicumöl zur Verfügung stand, welches aus dem frischen Kraute der Miltitzer Versuchsfelder der Firma Schimmel & Co. dargestellt war, so haben wir dieses zum Vergleich mit dem Réunion-Öl einer Untersuchung unterworfen.|

Das Öl unterscheidet sich sowohl im Geruch, als auch im spec. Gewicht und im optischen Verhalten wesentlich von dem ausländischen Destillat. Die Dichte betrug 0,909 bei 15°; die optische Drehung —21° 15′ im 100 mm Rohr.

In den von 175—200° siedenden Anteilen des Öles konnte Cineol mit Hilfe der Jodolreaktion nachgewiesen werden.

Camphor scheint nicht zugegen zu sein, denn wir haben durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die entspr. Fraktion des Öles kein Camphoroxim erhalten.

Aus den gegen 215° siedenden Anteilen wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Homoanissäure: Schmp. 85°, gewonnen. Auch das deutsche Basilicumöl enthält also Methylchavicol, doch ist die Menge desselben viel geringer als im Réunion-Öl. Die quantitative Methoxylbestimmung ergab folgendes:

0,6790 g Öl gaben 0,2720 g Ag J.
entsprechend 5,048 % OCH_3.

Daraus berechnet sich ein Methylchavicolgehalt von 24,11 %.

Ausser Cineol und Methylchavicol muss indessen noch ein alkoholischer Bestandteil in beträchtlichen Mengen in dem Öl vorkommen, denn die um 200° siedende Fraktion gab bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und nachfolgender Behandlung mit einer titrierten alkoholischen Kalilösung eine Verseifungszahl, aus welcher sich ein Alkoholgehalt von etwa 40% $C_{10}H_{18}O$ berechnete.[1])

Auf eine nähere Untersuchung dieses Öles werden wir zurückkommen, sobald grössere Mengen davon zur Verfügung stehen.

Leipzig, im Februar 1897.

Chemische Notizen über Ricinusöl.

Von Prof. Dr. Hans Meyer.

(Aus dem pharmakolog. Institut zu Marburg.)

(Eingegangen den 17. II. 1897.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich eine Untersuchung veröffentlicht[2]), die die Frage nach dem pharmakologisch wirksamen Bestandteil des Ricinusöls zum Gegenstand hatte. Durch die inzwischen erschienene Mitteilung des Herrn Juillard über Ricinusöl, die den chemischen Inhalt jener Arbeit in zwei Punkten berührt, sehe ich mich nun veranlasst, noch mit einigen ergänzenden Notizen auf den Gegenstand zurückzukommen. Herr Juillard berichtet zunächst[3]) von dem Vorkommen einer Dioxystearinsäure im Ricinusöl und giebt die Darstellung wie folgt an: Rohe Ricinol-Säure wird bei einer unter 12° C. gehaltenen Temperatur stehen gelassen, das nach einiger Zeit ausgeschiedene Magma weisser Krystalle unter allmählich gesteigertem

---

[1]) Während des Drucks der vorstehenden Abhandlung ist eine Publikation von Dupont und Gerlain (Compt. rend. 124, pag. 300) erschienen, welche sich mit der Zusammensetzung des französischen Basilicumöls beschäftigt. Die genannten Forscher haben nachgewiesen, dass dieses Öl Estragol (Paramethoxyallylbenzol) und Linalool enthält. Danach ist es höchst wahrscheinlich, dass auch der oben erwähnte alkoholische Bestandteil des deutschen Öls nichts anderes als Linalool ist.

[2]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. XXVIII 145. 1890.

[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris. 3. Ser. XIII. 238. sur l'acide dioxystéarique naturel.

Druck ausgepresst; nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren des Pressrückstandes aus Alkohol erhält man Nadeln, die zwischen 65° und 130° schmelzen (Gemenge von Stearin- und Dioxystearinsäure); man behandelt nun mit warmem Toluol und krystallisiert die ungelöst gebliebene Säure aus kochendem Alkohol um. Die Säure hat die Formel $C_{18}H_{36}O_4$, schmilzt bei 141—143°, ist gesättigt und liefert bei der Reduktion Stearinsäure. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 1% des Ricinusöles.

Diese Substanz nun ist mir schon damals begegnet und zwar auf einem bequemeren und kürzeren Wege als Herrn Juillard; deshalb erwähne ich hier die Sache. Aus dem nach Claus dargestellten und gereinigten Calciumsalz wurde die Ricinolsäure mit verdünnter Salzsäure abgeschieden und behufs leichteren Auswaschens in dem doppelten Volum Äther aufgenommen. In der gewaschenen ätherischen Lösung hatten sich nach 12stündigem Stehen in der Kälte fettigglänzende Krystallblättchen gebildet, die dem oberflächlichen Ansehen und auch dem Schmelzpunkt nach, den ich bei 140—141° unkorr. fand, als Cholesterin hätten angesprochen werden können. Sie waren aber in reinem Äther unlöslich, erwiesen sich beim Behandeln mit Brom als gesättigt und lieferten bei der Verbrennung, die mein Assistent Herr Dr. Groenewold ausführte, die folgenden analytischen Daten:

I.	0,2098	gaben	0,5249 CO_2	und	0,2188 H_2O	entspr.	68,26% C	und	11,58% H
II.	0,2290	„	0,5757 CO_2	„	0,2389 H_2O	„	68,56% C	„	11,57% H
III.	0,2172	„	0,5448 CO_2	„	0,2254 H_2O	„	68,42% C	„	11,51% H
						Mittel	68,41% C	und	11,55% H
					für die Formel $C_{18}H_{36}O_4$	berechnet	68,36% C	„	11,39% H

Aus 2 Kilo Öl wurden etwa 1½ g reiner Substanz erhalten. Die eingehendere Untersuchung des Körpers ist unterblieben, weil er, wie schon in meiner früheren Publikation erwähnt, unwirksam und daher pharmakologisch ohne Interesse ist. Beiläufig sei nur erwähnt, dass gelegentliche Versuche, die Säure durch Erhitzen von Ricinolsäure mit Wasser auf 300° oder mit Natronlauge auf 200° im geschlossenen Rohr künstlich darzustellen, zu keinem Resultat geführt haben.[1])

[1]) Übrigens scheinen schon Bussy und Lecanu den Körper, wennschon noch nicht völlig rein, unter Händen gehabt zu haben: sie geben den Schmelzpunkt 130° an und folgende Prozentzahlen:

70,50; 70,50; 70,51% C
10,81; 11,00; 10,00% H.

Sie nannten den Körper seines Perlmutterglanzes wegen Margaritinsäure. (Journ. de pharm. XIII. (3), 57).

Saalmüller, der der Säure ebenfalls auf der Spur war, ist dabei ganz auf Abwege geraten, denen nachzugehen ohne Interesse ist. —

In einem zweiten Aufsatze[1]) bespricht Herr Juillard die Synthese des Ricinolsäuretriglycerids. Nach ihm führt hier das sonst für analoge Operationen gebräuchliche Berthelotsche Verfahren nicht zum Ziele und zwar wegen der Fähigkeit der Ricinolsäure ähnlich wie andere Oxysäuren durch esterartige Verkettung sogen. Polyricinolsäuren oder Ricinyl-ricinolsäuren unter gewissen Umständen, z. B. unter der Einwirkung von Salzsäure in der Kälte, zu bilden. Es entständen daher beim Erhitzen eines Gemenges von Säure und Glyzerin auf 170—180° hauptsächlich die Glyzerinester dieser Polyricinolsäuren, deren einfachster

$$\left.\begin{matrix} OH\,C_{17}H_{32}COO\,C_{17}H_{32}COO \\ OH\,C_{17}H_{32}COO \end{matrix}\right\} C_3H_5OH$$

ein Isomeres des Ricinusöles sei, sich aber von ihm durch unvollständige Löslichkeit in Methyl- und Aethylalkohol unterscheide.

Um zu einem ächten Ricinolsäureglycerid zu gelangen giebt Herr Juillard folgende Methode an: 200 g Ricinolsäure und 42 g trockenen Glycerins werden erst auf 120°, dann im Ölbade auf 230° sechs Stunden lang unter Umrühren erhitzt; die abgekühlte Masse mit Wasser und darauf mit Ligroin gewaschen. Das dann bei 100° getrocknete Öl bildet eine bräunliche, durch Tierkohle nur zum Teil entfärbbare, bei + 10° zu einem weichen Krystallbrei erstarrende Flüssigkeit, die sich in allen Verhältnissen in Eisessig, Holzgeist und 95% Alkohol löst. Es stellt ein Gemenge von etwa 2 Mol. Triricinoleïn und 1 Mol. Diricinoleïn dar, wie Herr J. aus dem kryoskopisch ermittelten Molekulargewicht schliesst; dass es sich um Ester der einfachen Ricinolsäure handele, geht ihm hervor aus der vollständigen Verseifbarkeit mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur; als wobei die Polyricinolsäuren sich nicht verseifen liessen.

Dazu möchte ich die folgenden Bemerkungen machen:

1. Die Existenz einbasischer, esterartig verketteter Polyricinolsäuren kann ich nach meinen Erfahrungen als wahrscheinlich bestätigen und, was vielleicht von besonderem Interesse ist, noch hinzufügen, dass die Bildung dieser Körper ohne alle Kondensationsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich erfolgt. Von meinen oben erwähnten Untersuchungen aus dem Jahre 1888 her besitze ich noch unter anderen Präparaten auch solche von reiner Ricinolsäure, die aus den mehrfach umkrystallisierten Calcium- und Bariumsalzen war dargestellt worden. Diese Säure zeigte damals das spezif. Gewicht 0,9451 bei 15° C. bezw. 0,9460 bei 12° C. und wurde durch die berechnete

[1]) ibid. s. 240: sur la triricinoleine; ses éthers, sa synthèse.

äquivalente Menge Kalilauge neutralisiert[1]). Nach nunmehr achtjährigem Aufbewahren in verschlossenen Gläsern bei Zimmerwärme hat sich das Säurepräparat verändert: es ist anscheinend zähflüssiger geworden, besitzt jetzt bei 12° die Dichte 0,9680 und die Refraktion 1,47714, und zeigt bei der Neutralisation mit alkoholischer Kalilauge einen um etwa ein Dritteil niedrigeren Titer:

Präparat a.

I. 3,056 Ricinolsäure, in 15 ccm 96% Alkohol gelöst, mit alkoholischer Normalkalilauge bei 16° C. titriert, verlangen zur Neutralisation unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator 0,4011 KHO (Verseifungszahl 131,2) entspr. . . . . 69,87% Ricinolsäure.

II. 1,570 desgleichen, ebenso behandelt, verlangen 0,2089 KHO (Verseifungszahl 133,0) entspr. 70,81% „

III. 1,092 desgleichen liefern die Verseifungszahl 128,57 entspr. . . . . 68,42% Säure.

Nach Zusatz von mehr Kalilauge und Wasser nunmehr 15 Min. lang auf dem Wasserbade erhitzt; die Titration ergiebt jetzt total . . 84,09% „

Nach nochmaligem Zusatz von Kalilauge und 15 Min. langem Erwärmen ergeben sich durch Zurücktitrieren total . . . . 94,36% „

IV. 2,050 in Alkohol gelöst, mit 8,8 ccm alkoholischer Normalkalilauge bei 16° C. 16 Stunden lang stehen lassen; dann zurücktitriert: es wird erhalten die Verseifungszahl 184,7 entspr. . 99,83% „

Präparat b.

V. 0,390 in Alkohol mit Alkoholkalilauge kalt titriert, ergeben die Verseifungszahl 117,7 entspr. 62,66% „

Darauf nach 15 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von neuer Kalilauge, nun total . . . . 96,7% „

VI. 0,955 wie oben, jedoch bei 20° C. titriert geben 78,3% Säure

Nach Zusatz von weiterer Kalilauge und 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ergiebt nun die Titration total . . . . . . 101,0% „

Aus vorstehenden Versuchen folgt, dass die alten Säurepräparate, die eine um 30—40% geringere Acidität als die frischbereitete Ricinol-

[1]) Genau gleiche Daten ergiebt eine Säure, die ich jetzt aus einem durch mehrfache Krystallisation gereinigten Cadmiumsalze frisch abgeschieden habe; sie zeigt mit dem Pulfrichschen Refraktometer, das mir damals nicht zur Verfügung gestanden, die Refraktion 1,47392 bei 12°; woraus sich die Molekularrefraktion nach der Landoltschen Formel zu 149,00, nach der Brühlschen zu 88,3 ergiebt; die Berechnung nach den beiden Formeln verlangt 145,8 und 87,3. — Polarisation $[\alpha_D] = + 8,45^0$ bei 12° C. Die Titration mit alkoholischer Normalkalilauge ergab, wie zu erwarten, normale Werte.

säure aufweisen, sehr leicht und zwar bei höherer Temperatur in etwa 15—30 Min., bei Zimmerwärme in etwa 24 Stunden durch alkoholische Kalilauge vollständig verseift, d. h. in die einfache Ricinolsäure zurückverwandelt werden.[1]) Aus dieser grossen Wandelbarkeit erklärt sich die ungenaue Übereinstimmung der einzelnen Titrationen derselben Säure; aus der bei höherer Temperatur allmählich erfolgenden Selbstzersetzung der alkoholischen Kalilauge der in Anal. VI schliesslich gefundene etwas zu hohe Titer.

Welche Konstitution diese kondensierten Ricinolsäuren besitzen, ob es sich um Veresterung oder zum Teil nur um Laktonbildung handelt, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Die Bestimmung des Molekulargewichtes ist dazu, wie ich Grund habe anzunehmen, nicht geeignet. Denn allem Anscheine nach haben diese Körper grosse Neigung, ihre Molekeln durch chemische Bindung, d. h. Polymerisation zu vergrössern. Für dieses an die unsymmetrisch gebauten Olefinderivate erinnernde Verhalten spricht die abnorm niedrige Jodzahl der nach dem Hüblschen Verfahren untersuchten Säure: Für normale Ricinolsäure berechnet sich entsprechend der in ihr enthaltenen doppelten C-Bindung 85,09% zu addierendes Jod.

Gefunden wurde bei der frisch aus dem Cadmiumsalz dargestellten Säure 85,53%, dagegen bei dem alten Präparat nur 64,06%. Danach kann bei diesem letzteren höchstens die Hälfte aus ungesättigter, muss der Rest aber aus ganz oder halbgesättigter und mithin polymerisierter Säure bestehen.

Ein Gemenge, das zur einen Hälfte aus ungesättigten, zur anderen aus halbgesättigten und verkoppelten Molekeln sich zusammensetzte, würde gerade die Jodzahl 64 verlangen.

Wie weit diese „Bindungs"polymerisation mit der „Veresterung" und Laktonbildung der Säuremolekeln kombiniert ist, lässt sich vorerst nicht bestimmen. Und nur ganz annähernd und allgemein dürfte das Produkt etwa zu bezeichnen sein als ein Gemisch von 30 Teilen Ricinolsäure und 70 Teilen Diricinolsäure mit dem Gesamtmolekulargewicht 498,8. Ein solches würde bei der Titration 65% Säure ergeben und mit Benutzung der von Traube[2]) aufgestellten Molekular-

---

[1]) Nach Herrn Juillard zwar sollen die Polyricinolsäuren bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Kalilauge überhaupt nicht verseift, das heisst in ihre Komponenten zerlegt werden; das ist aber nur für ganz kurz dauernde Einwirkung richtig.

[2]) Ber. chem. Ges. XXVIII. 2724 u. 2924. Für Ricinolsäure würde sich nach Traube das Molekularvolum zu 314,1 oder 316,0 berechnen, je nachdem ein Atom mit 0,4 oder 2,3 eingestellt wird, aus der beobachteten Dichte 0,9451 ergiebt sich $\frac{m}{d} = 314,7$, also in guter Übereinstimmung mit Traubes' Berechnung.

volumina das spezif. Gewicht 0,962 verlangen: gefunden ca. 70% Säure. und d = 0,968. Auch die Molekularrefraktion würde ausreichend übereinstimmen: $m \cdot \frac{n-1}{d}$ gefunden 243,4, berechnet 244,2.

$\frac{m}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+1}$ „ 148,2 „ 146,4.

2. Herr Juillard giebt an, dass wegen dieser leichten Kondensierbarkeit der Ricinolsäure sich durch Erhitzen derselben mit Glycerin auf 170—180° nur Ester der Polyricinolsäuren erhalten liessen. Demgegenüber glaube ich nachweisen zu können, dass es mir unter Anwendung erheblich höherer Temperatur gelungen ist, ein wahres, nahezu chemisch reines Ricinolsäuretriglyzerid zu gewinnen. Die Erwärmung geschah unter Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes und wurde bis auf 280—300° getrieben: bei etwa 281° schien erst die Reaktion energisch einzutreten; sie wurde so lange unterhalten, bis nur noch geringe Mengen Wasserdampf entwichen. Das Produkt wurde von dem stets überschüssigen Glyzerin durch Waschen mit Wasser befreit und bildete nun ein fast farbloses, neutrales Öl, von der dem natürlichen Ricinusöl entsprechenden Zähigkeit. Der Geschmack war ebenfalls der gleiche widerlich fade, jedoch hinterher etwas kratzend; die abführende Wirkung die des gewöhnlichen Ricinusöles. Ebenso wie dieses löste es sich leicht und vollständig in dem gleichen Teil 96% Aethylalkohol oder reinem Holzgeist: die Polyricinolsäureester Juillards lösen sich dagegen in den genannten Alkoholen nur unvollständig. Zur Feststellung der Verseifungszahl wurde das Öl mit kalter alkoholischer Normalkalilauge versetzt, und nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder nach kurzdauernder Erwärmung die Lauge zurücktitriert. Es ergab sich:

1. nach vierzehnstündiger Einwirkung bei 15° C. die Verseifungszahl	180,9 entspr. 96,27%	Säure
2. nach zweieinhalbstündiger Wirkung bei 20° C. die Zahl	180,4 entspr. 96,01%	„
3. das Gemisch mit dem dreifachen Vol. 96% Alkohol verdünnt und 10 Min. lang auf dem Wasserbad erwärmt lieferte die Verseifungszahl	179,1 entspr. 95,40%	„
Mittel	180,1 entspr. 95,89%	Säure

Das reine Triglyzerid[1]) verlangt 95,92% Ricinolsäure.

Die Dichte wurde bei verschiedenen Präparaten zu 0,959 und 0,984 gefunden. Die des gewöhnlichen Ricinusöles schwankt nach den

[1]) Die Verseifungszahl des käuflichen Ricinusöles bestimmte Valenta zu 181,0 u. 181,5, Benedict und Uzer zu 177,4, ich selbst fand nach 2½ stündiger Einwirkung der alkohol. Normallauge bei 20° 177,7.

Angaben der Autoren zwischen 0.95 und 0,97; bei dem von mir untersuchten käuflichen Öle, aus dem durch Auskrystallisieren bei + 5° der grösste Teil der Stearate etc. ausgeschieden worden, betrug die Dichte bei 15° 0,9635.

Die Circumpolarisation bestimmte ich in einem 100 mm langen Rohre des Laurent'schen Halbschattenapparates: ich fand $[\alpha_D] = + 5.16^0$ bei 15° C. Für das käufliche Ricinusöl liegen die Angaben von O. Popp[1]) und von Walden[2]) vor: nach ersterem soll die Drehung + 12°, 15, nach letzterem soll $\alpha_D = + 3^0$ sein. Ich selbst fand bei einer Probe in vier Bestimmungen bei

15° C. 4° 36′
4° 35′
4° 40′
4° 40′

bei einer anderen Probe 4° 35′, im Mittel also $\alpha_D = 4^0\ 37'$, woraus $[\alpha_D] = + 4{,}68^0$ folgt, also sehr nahe mit meinem synthetischen Öle übereinstimmend.

Als die einzigen merklichen Unterschiede zwischen dem künstlich dargestellten und dem natürlichen Öle habe ich zu verzeichnen erstlich eine geringe Abweichung der Hübl schen Jodzahl: sie schwankte bei den verschiedenen Präparaten zwischen 71,0 und 86.4; für käufliches Ricinusöl hat Hübl die Zahl 84.0—84.7 angegeben; für das reine Triglyzerid berechnet sich theoretisch 81.62. Ferner die Unfähigkeit des synthetischen Öles unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in das feste Ricinelaidin überzugehen: die Masse wird dabei nur dickflüssiger. Den Grund davon vermag ich nicht anzugeben.

Im Übrigen scheint mir ein anderer Punkt noch bemerkenswert, die Beobachtung nämlich, dass die vor 8 Jahren dargestellten und untersuchten Präparate jetzt, nach dem Aufbewahren in geschlossenen Gläsern bei Zimmertemperatur ein erheblich höheres spezifisches Gewicht zeigen als damals: ich finde jetzt bei dem einen Präparat (a) bei 14.5° die Dichte 0.9980 und bei einem andern (b) d = 1.009. Nun berechnet sich unter Zugrundelegung der Traube schen Konstanten für die einfache empirische Formel des Ricinoltriglycerids $C_{57}H_{104}O_9$ die Dichte zu 0,981, für die verdoppelte Formel zu 0,995, für die dreifache zu 1,000. Es hat also das Molekül des synthetischen Öles im Laufe der Zeit eine Vergrösserung auf etwa das Doppelte und Dreifache erfahren. Ähnliches habe ich oben von der freien Ricinolsäure angegeben: auch sie gewinnt bei längerer Aufbewahrung eine

1) Arch. d. Pharmazie 1871. 233.

2) Ber. d. d. Chem. Ges. XXVII. 1894 p. 3471.

höhere Dichte. Während dies aber bei den Molekeln der freien Säure grösstenteils auf Kondensation von Carboxyl mit Hydroxyl unter Wasseraustritt, also auf Bildung von esterartigen Polyricinolsäuren beruht, ist ein gleicher Vorgang bei den neutralen Säureglyzeriden ausgeschlossen und zwar ebenso bei dem nach Juillards Formel

$$\left.\begin{array}{r} OH\,C_{17}H_{32}COO\,C_{17}H_{32}COO \\ OH\,C_{17}H_{32}COO \\ OH \end{array}\right\} C_3H_5$$

konstituierten wie bei dem normalen Triglycerid $(OH\,C_{17}H_{32}COO)_3\,C_3H_5$.

Es kann sich daher in dem vorliegenden Falle nur handeln entweder um physikalische Association oder, was wahrscheinlicher ist, um Polymerisation unter Aufhebung doppelter Bindungen, ebenso wie ich es ja auch bei der Ricinolsäure selber beobachtet habe. In der That zeigen die polymerisierten Öle eine erheblich verringerte Jodkapazität: statt der ursprünglich zwischen 71 und 84 schwankenden Jodzahlen finde ich jetzt bei 4 Präparaten die Zahlen 52,40; 57,18; 54,13; 44,21. —

3. Der Annahme des Herrn Juillard, dass sein auf dem oben erwähnten umständlicheren Wege erlangtes Produkt ein Gemenge von 2 Mol. Triricinolein und 1 Mol. Diricinolein sei, vermag ich nicht beizutreten. Auch ich glaube allerdings, dass „Polyricinolsäureverbindungen" nicht darin waren, weil mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur fast sofort vollständige Verseifung erfolgte; aber mir scheint, dass es sich um nahezu reines Ricinolsäurediglycerid gehandelt habe, für welches sich nämlich 91.41 % Ricinolsäure berechnen, während Juillard 91.00 % fand, die von ihm angenommene Mischung dagegen 94.42 % verlangen würde. Freilich ergab ihm die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig die Zahl 836, wo für das Diglycerid nur 651, für das Triglycerid aber 930 sich berechnen. Indess dürfte wegen der Leichtigkeit, mit der, wie ich gezeigt habe, die Ester der Ricinolsäure sich polymerisieren, der Bestimmung des Molekulargewichts hier kein entscheidender Wert beizumessen sein. — Herr Juillard hat erst auf 120°, dann auf 230° 6 Stunden lang erhitzt und danach die Operation abgebrochen; ich habe die Reaktion bei 280—300° unterhalten: Daraus erklärt sich wohl die Differenz der Resultate, zumal das letzte der im Glycerin noch disponiblen Hydroxyle nach bekannten Analogieen ohne Zweifel sehr viel schwerer durch Säurereste zu ersetzen ist, als die beiden ersten.

Marburg i. H., im Januar 1897.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

68. Über die Alkaloide der Lupinensamen.

Von Ernst Schmidt.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen den 15. I. 1897.)

Die Lupinen, welche in verschiedenen Arten als Stickstoffsammler und als Futterkräuter in grossem Umfange landwirtschaftlich angebaut und in einigen Varietäten auch als Zierpflanzen in Gärten kultiviert werden, haben besonders in Gestalt ihrer Samen, bereits wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet. Aus den bezüglichen Arbeiten geht jedoch nur das Eine mit Sicherheit hervor, dass in den Samen der verschiedenen Lupinenarten Alkaloide enthalten sind, dagegen weichen die Angaben über die Zusammensetzung und über die chemische Natur dieser Basen sehr von einander ab. Dieser Umstand hat mich veranlasst, die Alkaloide der Lupinensamen einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, um hierdurch einesteils die auf diesem Gebiete obwaltenden Widersprüche zu beseitigen, anderenteils, um zu konstatieren, in wie weit die verschiedenen Lupinenarten in den darin enthaltenen Alkaloiden eine Übereinstimmung, bezw. eine Verschiedenheit zeigen.

Im Nachstehenden erlaube ich mir die bisher auf diesem Gebiete erzielten Resultate kurz zusammenzustellen, mir vorbehaltend über dieselben, an der Hand der bereits hierüber vorliegenden Dissertationsarbeiten, soweit es der Raum dieser Zeitschrift gestattet, nach und nach etwas ausführlicher zu berichten.

I. Die Alkaloide des Samen der blauen Lupine.

(Lupinus angustifolius.)

Die Alkaloide der Samen der blauen Lupine sind zuerst von Hagen[1]) untersucht worden, nachdem früher Eichhorn[2]) nur die Gegenwart eines in Äther unlöslichen Bitterstoffs in diesen Samen konstatiert zu haben glaubte. Da Hagen dem als Lupanin bezeichneten Alkaloide der blauen Lupine die an sich unrichtige Formel

---

[1]) Inauguraldiss. Halle 1885.

[2]) Landw. Versuchstation 1867, 272.

$C^{15}H^{25}N^2O$ zuerteilte, veranlasste ich im Jahre 1890 Herrn C. Siebert-Cassel[1]), sich von neuem mit dieser Base zu beschäftigen. Derselbe konstatierte, ebenso wie Hagen, dass die Samen der blauen Lupine im wesentlichen nur ein Alkaloid enthalten, dessen Elementarzusammensetzung jedoch nicht durch die Hagensche Formel $C^{15}H^{25}N^2O$, sondern durch die Formel $C^{15}H^{24}N^2O$ zum Ausdruck gelangt. Mit der Feststellung dieser empirischen Formel war jedoch die Kenntnis jenes Lupanins nur in bescheidenem Umfange gefördert worden, umsomehr als es Soldaini[2]) gelang, aus den Samen der weissen Lupine zwei, bezw. drei Alkaloide der gleichen Zusammensetzung zu isolieren, von denen zwei eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Hagen-Siebert'schen Lupanin erkennen liessen. Leider brach seiner Zeit Herr C. Siebert-Cassel die weitere Untersuchung dieses interessanten Alkaloides ab, obschon er mir dessen nähere Charakterisierung in bestimmte Aussicht gestellt hatte. Ich begrüsste es daher mit Freuden, als sich Herr L. Sherman Davis entschloss, die von Herrn C. Siebert-Cassel in so wenig erfreulicher Weise abgebrochenen Arbeiten von neuem aufzunehmen und das Lupanin der blauen Lupine mit den Lupaninen der weissen Lupine experimentell zu vergleichen.

Während Siebert in den Samen der blauen Lupine, wie bereits erwähnt, nur ein Alkaloid, und zwar ein flüssiges Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, vorfand, isolierte Soldaini (l. c.) aus den Samen der weissen Lupine ein flüssiges, ein zerfliessliches und ein gut krystallisierendes, bei 99° C. schmelzendes Lupanin, denen ebenfalls je die Formel $C^{15}H^{24}N^2O$ zuerteilt wurde.

Aus den Davis'schen vergleichenden Untersuchungen der Alkaloide, welche in den Samen der blauen und der weissen Lupine enthalten sind, geht zunächst hervor, dass den Lupaninen jener Samen, in Übereinstimmung mit den Angaben von Siebert und von Soldaini, die Formel $C^{15}H^{24}N^2O$ zukommt, sowie dass das „flüssige" und das „zerfliessliche" Lupanin der weissen Lupine je identisch ist mit dem „flüssigen" Alkaloid, welches Siebert als „Lupanin" aus den Samen der blauen Lupine darstellte. Die genannten Lupanine sind jedoch weder als flüssige, noch als zerfliessliche zu bezeichnen, da sie sämtlich leicht in den festen Aggregatzustand übergeführt werden können. Sie krystallisieren aus Petroleumäther in farblosen, bei 44° C. schmelzenden Nadeln, deren wässerige Lösung rechtsdrehend ist. Diese Lupanine, deren Identität weiter durch den chemischen und krystallographischen Vergleich zahlreicher

[1]) Dieses Archiv 1891, 531.
[2]) Dieses Archiv 1893, 321.

Salze (s. unten) bewiesen wurde, mögen daher als Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, bezeichnet werden.

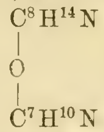
Diese Rechts-Lupanine enthalten weder eine Hydroxyl-, noch Methoxyl-, noch Keton-, noch Aldehydgruppe. Eine höchst bemerkenswerte Spaltung erfährt das Rechts-Lupanin, wenn das Hydrochlorid oder Hydrobromid desselben in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Brom ausgesetzt wird, indem es unter Aufnahme von Wasser in zwei neue Basen:

$C^8H^{15}NO$ und
$C^7H^{11}NO$

übergeht.

$$C^{15}H^{24}N^2O + H^2O = C^8H^{15}NO + C^7H^{11}NO.$$

Da letztere beiden Basen, im Gegensatz zum Rechts-Lupanin, je eine Hydroxylgruppe enthalten, so dürfte die Formel dieses Alkaloids in



aufzulösen sein. Mit dem weiteren Studium dieser Spaltungsbasen, von denen die eine als ein Isomeres des Tropins ein besonderes Interesse beansprucht, ist Herr J. Callsen in meinem Laboratorium beschäftigt. Ich behalte mir vor, über diese Arbeiten später zu berichten.

II. Die Alkaloide der Samen der weissen Lupine.

(Lupinus albus.)

Die Alkaloide der Samen der weissen Lupine sind ebenfalls bereits mehrfach untersucht worden. Im Jahre 1873 beschrieb Monte-Ferrante[1]) ein flüssiges, aus den Samen dieser Lupinensorte isoliertes Alkaloid, eine Base, welche später von Campani[2]) und von Betelli[3]), sowie auch von Campani und Crimaldi[4]) studiert wurde. Die von diesen Forschern erzielten Resultate stehen unter einander jedoch so wenig im Einklang, dass sich aus denselben nicht einmal mit Sicherheit eine Formel für jenes fragliche Alkaloid ableiten, geschweige denn ein Schluss auf die Beziehungen desselben zu den Alkaloiden der gelben und der blauen Lupine ziehen lässt. Erst Soldaini[5]) war es daher vorbehalten, einen wirklichen Anhalt bezüglich der Zusammensetzung und der chemischen Natur der Alkaloide der weissen Lupine zu liefern.

---

1) Acc. science Napoli XII.
2) Orosi 1881.
3) Gazetta chimica 1881.
4) Orosi 1888.
5) Dieses Archiv 1893, 321.

Wie schon erwähnt, gelang es Soldaini zwei, bez. drei Alkaloide aus den weissen Lupinensamen zu gewinnen, von denen das eine in monoklinen, bei 99° C. schmelzenden Krystallen resultierte. Die Zusammensetzung dieses optisch inaktiven Alkaloids entsprach der Formel $C^{15}H^{24}N^2O$.

Aus den Mutterlaugen dieser festen Base gewann Soldaini noch ein flüssiges, grünfluoreszierendes Alkaloid, welches auch bei längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure und Ätz-Kalk nicht krystallisierte. Nur auf Zusatz einer geringen Menge des festen Alkaloids ging jene flüssige Base zum Teil in farblose Prismen über, die jedoch an der Luft alsbald wieder zerflossen. Diese Base bezeichnete Soldaini als „zerfliessliches Alkaloid“, um dieselbe von dem in der letzten Mutterlauge verbleibenden nicht krystallisierbaren „flüssigen Alkaloide“ zu unterscheiden. Sowohl das zerfliessliche, als auch das flüssige Alkaloid entsprachen in ihrer Zusammensetzung ebenfalls der Formel $C^{15}H^{24}N^2O$. Ob die beiden letzteren Basen thatsächlich von einander verschieden sind, geht nicht präzis aus den Arbeiten Soldainis hervor. Wesentliche Unterschiede haben sich jedenfalls bei der Untersuchung derselben nicht ergeben, so dass Soldaini eher geneigt ist, die hierbei beobachteten kleinen Differenzen auf die leichte Zersetzlichkeit und Zerfliesslichkeit dieser Alkaloide zurückzuführen. Über die Beziehungen, welche zwischen dem zerfliesslichen und dem flüssigen Alkaloide der weissen Lupine und dem festen Alkaloide derselben Samen obwalten, giebt die Arbeit Soldainis keine Auskunft. Ebensowenig gestattet dieselbe einen Einblick in das verwandtschaftliche Verhältnis, in welchem die Alkaloide der Samen der weissen Lupine zu denen der blauen Lupine stehen. Herr Davis hat sich daher der dankenswerten Aufgabe unterzogen, diese Beziehungen experimentell aufzuklären.

Aus den Untersuchungen von Herrn Davis geht hervor, dass das „zerfliessliche Lupanin“ der weissen Lupine identisch ist mit dem „flüssigen Lupanin“, welches Soldaini aus demselben Untersuchungsmateriale isolierte. Beide Lupanine, denen in Übereinstimmung mit den Angaben Soldainis die Formel $C^{15}H^{24}N^2O$ zukommt, sind identisch mit dem Rechts-Lupanin der Samen der blauen Lupine. Es handelt sich somit bei dem zerfliesslichen und dem flüssigen Lupanin Soldainis, ebenso wie bei dem flüssigen Lupanin Sieberts, nur um das gut krystallisierende Rechts-Lupanin, welches vermutlich durch kleine Beimengungen an der Krystallisation verhindert wurde.

Sehr bemerkenswert sind die Resultate, welche Herr Davis bei dem Studium des festen, bei 99° C. schmelzenden Alkaloides der

Samen der weissen Lupine erzielte. Die Zusammensetzung dieser Base ergab sich, im Einklang mit den Angaben Soldainis, der Formel $C^{15}H^{24}N^{2}O$, bez. $C^{30}H^{48}N^{4}O^{2}$ entsprechend. Diese Base ist als eine racemische Vereinigung gleicher Moleküle Rechts- und Links-Lupanin anzusprechen; durch Überführung in das Rhodanid kann dieses bei 99° C. schmelzende, optisch inaktive Alkaloid in seine Komponenten: Rechts-Lupanin und Links-Lupanin gespalten werden.

Die aus den Rhodaniden jener Rechts- und Links-Lupanine isolierten freien Basen bilden farblose, bei 44° C schmelzende Nadeln, und zwar ist die Rechts-Komponente des bei 99° C. schmelzenden inaktiven Lupanins identisch mit dem Rechts-Lupanin der weissen und der blauen Lupinensamen.

Bringt man gleiche Gewichtsteile des je bei 44° C. schmelzenden Rechts- und Links-Lupanins in wässeriger Lösung zusammen, so wird das inaktive, bei 99°C. schmelzende Lupanin regeneriert. Es liegen somit bei den Lupaninen ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den Weinsäuren, um eines der bekanntesten Beispiele zu wählen.

III. Die Alkaloide der Samen der gelben Lupine.

(Lupinus luteus.)

Nachdem durch die Untersuchungen von Herrn Davis die Beziehungen aufgeklärt waren, welche zwischen den Basen der Samen der blauen und der weissen Lupine obwalten, habe ich mein Augenmerk auf die Alkaloide der gelben Lupine gerichtet, als einer Lupinensorte, welche in Deutschland am meisten landwirtschaftlich angebaut wird. Über die Natur dieser Basen walten fast noch grössere Widersprüche in der Litteratur ob, als dies bei den Alkaloiden der weissen und der blauen Lupine bisher der Fall war. Aus den vorliegenden Angaben geht mit Sicherheit nur hervor, dass diese Samen zwei Alkaloide enthalten, das krystallisierbare Lupinin und das flüssige Lupinidin.

Zur Illustration der Sachlage mag an dieser Stelle nur angeführt werden, dass für das krystallisierbare Lupinin zur Zeit fünf empirische Formeln existieren:

nach Beyer $C^{10}H^{23}NO^{2}$
„ Sievert $C^{10}H^{21}NO$
„ Schulz $C^{10}H^{21}NO^{2}$
„ Liebscher $C^{10}H^{20}NO$
„ Baumert $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$.

Dem flüssigen Lupinidin, welches von genannten Autoren wohl nur Baumert rein in Händen hatte, kommt nach den Untersuchungen dieses Forschers die Formel $C^8H^{15}N$ zu.

Die Untersuchungen, welche Herr L. Berend[1]) auf meine Veranlassung über die Alkaloide der Samen der gelben Lupine ausführte, haben gelehrt, dass nur die Angaben von Baumert den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Für das schön krystallisierende Lupinin wurde, entsprechend den Angaben dieses Forschers, die Formel $C^{21}H^{40}N^2O^2$, für das flüssige Lupinidin die Formel $C^8H^{15}N$ ermittelt. Auch die sonstigen Angaben, welche Baumert über diese beiden Basen macht, konnten von Herrn Berend zum grössten Teile bestätigt werden.

Nach den Eigenschaften des flüssigen Lupinidins hätte man vermuten sollen, dass die Formel $C^8H^{15}N$ nur der einfachste Ausdruck der Elementarzusammensetzung sei, die Molekulargrösse dagegen einem Multiplum dieser Formel entspräche. Die Molekulargrössebestimmungen, welche von dem Hydrojodid des Lupinidins nach dem Verfahren von Raoult ausgeführt wurden, führten jedoch nur zu der einfachen Formel $C^8H^{15}N$. Ich werde in einem der folgenden Hefte über diese Untersuchungen etwas ausführlicher berichten.

IV. Die Alkaloide der Samen der schwarzen Lupine.
(Lupinus niger.)

Als „schwarze Lupine" wird in der Neuzeit eine Lupinensorte zum landwirtschaftlichen Anbau empfohlen und wohl auch hier und da verwendet. Welche Vorzüge diese Lupinensorte vor der gelben Lupine, von der sie jedenfalls nach dem gesamten Habitus der Pflanze und nach den von Herrn C. Gerhard ermittelten Alkaloiden der Samen, nur eine Varietät ist, habe ich trotz wiederholter Umfragen bei Sachverständigen nicht recht in Erfahrung bringen können. Fasst man die Qualität und Quantität der in den Samen der schwarzen Lupine vorkommenden Alkaloide ins Auge, so dürfte die schwarze Lupine, vom chemischen Standpunkte aus, keinerlei Vorzüge, im Gegenteil eher Nachteile vor der ihr nahe verwandten gelben Lupine besitzen. Die Menge der Basen war in dem uns vorliegenden Materiale beträchtlicher als in den Samen der gelben Lupine.

Was nun die chemische Natur der in den Samen der schwarzen Lupine enthaltenen Alkaloide anbelangt, so entzog sich dieselbe bisher vollständig unserer Kenntnis. Herr C. Gerhard, welcher die Samen dieser Lupinensorte auf meine Veranlassung einer Prüfung unterzog, konstatierte, dass die Samen der schwarzen Lupine die gleichen

---

[1]) Inaugural-Dissertation Marburg 1897.

Alkaloide enthalten, wie die der gewöhnlichen gelben Lupine. Auch hieraus wurden:

Lupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^2$ und
Lupinidin: $C^8H^{15}N$

in reichlicher Menge isoliert und mit den bezüglichen Basen die Samen der gelben Lupine identifiziert.

V. Die Alkaloide der perennierenden Lupine.

(Lupinus perennis.)

Die Samen der perennierenden Lupine, einer in Gärten als Zierpflanze kultivierten Lupinenvarietät, weichen in ihrem Ausseren durchaus von den Samen der weissen, blauen, gelben und schwarzen Lupine ab. Man hätte daher erwarten können, dass gleiche Unterschiede auch in den alkaloidartigen Bestandteilen obwalten würden. Diese Annahme hat jedoch durch die Untersuchungen, welche Herr C. Gerhard (l. c.) nach dieser Richtung hin ausführte, nur teilweise eine Bestätigung gefunden, indem als Hauptalkaloid der Samen der perennierenden Lupine Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, konstatiert wurde. Neben dieser Base ist in jenen Samen jedoch noch ein weiteres Alkaloid vorhanden, dessen Untersuchung bisher noch nicht zum Abschluss gediehen ist.

Im Anschluss an die im Vorstehenden skizzierten Versuche habe ich auch die Samen einiger anderer, als Zierpflanzen kultivierter Lupinensorten, und zwar solcher, die in dem Äusseren stark von den bereits untersuchten Arten abwichen, einer Prüfung unterziehen lassen. Es hat sich hierbei vorläufig nur ergeben, dass auch diese Samen Alkaloide, zum Teil in sehr beträchtlicher Menge, enthalten. Über die Beziehungen dieser Basen zu den Alkaloiden der im Vorstehenden behandelten Lupinensorten, werde ich später berichten.

Die Zahl der bis jetzt bekannten, präexistierend vorkommenden Lupinenbasen beläuft sich somit vorläufig auf vier:

Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$
Inaktives Lupanin: $C^{30}H^{48}N^4O^2$
$(+C^{15}H^{24}N^2O \cdot -C^{15}H^{24}N^2O)$
Lupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^2$
Lupinidin: $C^8H^{15}N$.

Von diesen Alkaloiden enthalten die Samen der blauen Lupine nur Rechts-Lupanin, die Samen der weissen Lupine Rechts-Lupanin und inaktives Lupanin, die Samen der gelben und der schwarzen Lupine je Lupinin und Lupinidin, die Samen der perennierenden Lupine Rechts-Lupanin, neben einem weiteren, noch zu identifizierenden Alkaloide.

---

69. Die Lupanine der weissen Lupine.

Von Dr. L. Sherman Davis.

Darstellung der Lupanine. Die Samen, welche für die Darstellung der Alkaloide benutzt wurden, stammten aus der Samenhandlung von Gerh. Dippe in Quedlinburg. Um mich zu überzeugen, dass dieselben auch wirklich von *Lupinus albus* herrührten, wurden einige gepflanzt. 12 Samenkörner lieferten dieselbe Anzahl Pflanzen, welche mit der Spezies *Lupinus albus* genau übereinstimmten.

Nach einigen Vorversuchungen ergab sich das im Nachstehenden beschriebene Verfahren als das geeignetste zur Isolierung der in dem Lupinensamen enthaltenen Alkaloide.

20 Kilo der bei 100° getrockneten, grob gemahlenen Samen von *Lupinus albus*, wurden in zwei Dekantiertöpfe gefüllt und mit 95%igem Alkohol, dem 1% Salzsäure zugefügt war, übergossen. Nach drei Tagen wurde der Alkohol abgegossen, filtriert und in einer Glasretorte abdestilliert. Diese Extraktion mit Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis die Samen frei von Alkaloiden waren. Das gesamte Extrakt wurde hierauf auf dem Wasserbade eingedampft.

Der Verdampfungsrückstand bestand aus einem dicken, braunen Sirup. Letzterer wurde zur Abscheidung des Fettes mit seinem dreifachen Volumen Wasser drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch sich das an Phytosterin sehr reiche Fett auf der Oberfläche in grossen, gelblich-braunen Tropfen ausschied. Die Flüssigkeit wurde hierauf filtriert, das Filtrat mit Natronlauge nahezu neutralisiert und durch Verdampfung wieder auf ein kleines Volumen eingeengt. Bei dem Abkühlen schied sich noch eine kleine Menge Fett ab, welche durch Abfiltrieren entfernt wurde.

Auf diese Weise resultierte ein klares, gelblich-braunes Extrakt, welches fast frei von Fett und harzartigen Stoffen war.

Behufs Isolierung der Alkaloide wurde dasselbe in einem Scheidetrichter mit 50%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform kräftig geschüttelt. Bei dem Stehen schied sich das letztere leicht und vollständig ab.

Die ersten Chloroformextrakte hatten eine dunkelbraune Farbe, die letzten waren dagegen fast farblos. Dieses Ausschütteln wurde so oft wiederholt, bis das Extrakt vollständig frei von Alkaloiden war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms restierte ein dunkelbraunes Liquidum von intensiv bitterem Geschmack und stechendem Geruch.

Um die Rohalkaloide in den krystallisierten Zustand überzuführen, wurden versuchsweise 10 g derselben in einem Kölbchen auf dem Wasser-

bade mit Äther gekocht, und der Äther dann heiss abgegossen. Beim Verdunsten desselben resultierte zwar ein farbloser, öliger Rückstand, welcher jedoch im Vakuum über Schwefelsäure nicht krystallisierte. Er wurde daher in Petroläther gelöst, jedoch schied sich auch das Alkaloid beim Verdunsten des Petroläthers nur in mangelhaft ausgebildeten Krystallen aus. Dasselbe Resultat wurde mit Essigäther, Benzol und Ligroine erzielt. Im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkalk bildeten sich aus den letztgenannten Lösungsmitteln ebenfalls keine gut ausgebildeten Krystalle.

Ich versuchte daher die beiden Alkaloide mit Hilfe ihrer Salze von einander zu trennen.

Trennung des festen Alkaloids von dem flüssigen. Da das salzsaure Salz des flüssigen Alkaloides nach der Angabe von Soldaini unter gewöhnlichen Verhältnissen an der Luft leicht krystallisiert, das Hydrochlorid des festen Alkaloids dagegen sich nur schwierig, und zwar nur im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkalk abscheidet, so suchte ich die Trennung dieser beiden Basen auf Grund dieser Eigenschaften zu bewerkstelligen.

Zu diesem Zwecke wurden die Rohalkaloide mit Salzsäure schwach angesäuert und die hierdurch erzielte Lösung auf dem Wasserbade zu einem dicken Sirup eingeengt. Beim ruhigen Stehen erstarrte die ganze Masse allmählich zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedenen gelblichen Krystalle wurden hierauf mit der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt und zwischen Thontellern gepresst. Beim Umkrystallisieren der so gereinigten Krystalle aus Wasser wurden schöne, farblose, glänzende, rhombische Prismen erhalten. Durch langsames Krystallisieren entstanden sogar Krystalle von einer Länge bis zu zwei Zentimetern. Gepulvert und zwölf Stunden im Exsiccator getrocknet, schmolzen sie bei 127°.

Die Mutterlauge jener Krystalle wurde behufs Abscheidung weiterer Krystalle von neuem zu einem dicken Sirup eingedampft und alsdann abermals zum Krystallisieren bei Seite gestellt. Dieser Prozess wurde so lange wiederholt, bis beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure sich keine Krystalle mehr bildeten. Die letzte Mutterlauge wurde schiesslich für die Darstellung des festen Alkaloides verwendet.

Bei diesem Krystallisationsprozess wurden ca. 60 g salzsaures Salz erhalten, welches sich bei weiterer Untersuchung als Rechts-Lupaninhydrochlorid erwies. Die betreffende Base soll im Nachstehenden als Rechts-Lupanin oder R.-Lupanin bezeichnet werden. Die Mutterlauge dieses Hydrochlorids diente zur Gewinnung des inaktiven Lupanins (s. S. 208).

A. Das Rechts-Lupanin und seine Salze.

Da es mir darauf ankam, die Frage nach der Identität, bezüglich der Verschiedenheit der flüssigen Alkaloide (Lupanine), welche in den Samen der weissen und der blauen Lupine enthalten sind, zu ent-

scheiden, habe ich zu diesem Zweck verschiedene Salze dieser Basen dargestellt und dieselben chemisch und krystallographisch mit einander verglichen.

Es schien dies um so mehr geboten zu sein, als in den bezüglichen Angaben von Siebert über das Lupanin der blauen Lupine und von Soldaini über das Lupanin der weissen Lupine mancherlei Verschiedenheiten obwalten. Im folgenden werden zunächst die Salze des aus der weissen Lupine erhaltenen sogenannten flüssigen Alkaloides besprochen.

Chlorwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$$C^{15}H^{24}N^{2}O. HCl + 2H^{2}O$$

Für die Analyse und die weitere Untersuchung wurde das auf die oben beschriebene Weise erhaltene, bereits von Soldaini untersuchte, rohe Salz aus Wasser umkrystallisiert.

Ich beabsichtigte anfangs die zuerst von Hagen für das Lupaninhydrochlorid aus blauen Lupinen beschriebene Reinigungsmethode, — d. h. Krystallisation aus Alkohol, — bezw. das von Siebert benutzte Verfahren, — d. h. Auflösung in Alkohol und Fällung mit Aether —, anzuwenden. Es ist jedoch schwer, auf diese Weise die geringen Verunreinigungen, welche das rohe, aus Wasser krystallisierte Salz noch enthält, zu entfernen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren nach dem Verfahren von Hagen, bezw. Siebert, waren daher die Krystalle stets noch schwach gefärbt. Bei der Krystallisation aus der wässerigen Lösung wurden dagegen vollkommen durchsichtige und farblose, gut ausgebildete, langprismatische Krystalle erhalten. Zwischen Fliesspapier gepresst und ca. zwölf Stunden über Schwefelsäure getrocknet, lag ihr Schmelzpunkt bei 127°. Das salzsaure Salz, welches Soldaini dargestellt hatte, begann gegen 124° zu schmelzen und war so gut wie vollständig erst bei 135° geschmolzen.

Bei wiederholter Bestimmung des Schmelzpunktes stellte jedoch sich heraus, dass derselbe ein verschiedener ist, je nach der Länge der Zeit, während der die Substanz getrocknet wird.

Bei 100° bis zur vollständigen Entwässerung erhitzt, fing das Salz an der Oberfläche bei 150° zu schmelzen an, bei 185° wurde die Substanz allmählich braun, und darauf trat bis zu 220° keine weitere Veränderung mehr ein.

Das getrocknete Salz, welches porzellanartige Beschaffenheit zeigt, ist sehr hygroskopisch. Kurze Zeit der Luft ausgesetzt, nimmt es Wasser auf und wird infolge dessen wieder durchscheinend und krystallinisch.

Die krystallographische Untersuchung der lebhaft glänzenden, farblosen Krystalle ergab folgendes[1]):

Krystallsystem: Rhombisch. — Hemiëdrisch.
Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}9758:1:0{,}4881.$$

Auftretende Formen:

b = ∞P∞ (010); m = ∞P (010); r = P∞ (011)
d = P$\bar{\infty}$ (101); p = P (111); (Siehe Figur 1).

Habitus der Krystalle säulenförmig nach der Vertikalaxe. Die Form d tritt gewöhnlich nur an einem Ende der a-Axe auf, oder sie ist an dem einen Ende der Axe mit grossen, an dem anderen nur mit kleinen Flächen entwickelt. Die Flächen von P treten nur an wenigen Krystallen auf, und zwar in hemiëdrischer Anordnung.

Die wichtigsten Winkel sind:

	gemessen:	berechnet:
$(110):(1\bar{1}0)$	= 88° 36′	88° 36′
(011):(010)	= 63 59	63 59
(110):(101)	= 71 52	71 48
(110):(011)	= 71 29	71 43
$(101):(\bar{1}01)$	= 53 21	53 9
(111):(101)	= 23 15	23 35
(111):(011)	= 23 57	24 12

Die Ebene der optischen Axen ist die Basis, auf den Flächen von ∞P tritt je ein Pol aus. Der Winkel der optischen Axen ist demnach gross. Dispersion sehr stark. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Die Analyse lieferte folgende, mit den Angaben von Soldaini[2]) übereinstimmende Daten:

I. 0,3199 g verloren bei 100° 0,0361 g. Sie verbrauchten 10,35 ccm $^1/_{10}$ $AgNO^3$-lösung und lieferten bei der Gewichtsanalyse 0,4438 g AgCl.

II. 0,1462 g mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,1130 g H^2O und 0,3393 g CO^2.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.\ HCl + 2H^2O$.
H^2O	11,28	11,23
H	8,62	8,78
C	63,27	63,26
Cl	12,58	12,48.

---

[1]) Die Mitteilungen über die krystallographischen Verhältnisse dieser, wie der im weiteren Verlaufe der Arbeit noch zu erwähnenden Krystalle, verdanke ich der Güte des Herrn Professor Dr. Busz, welcher darüber ausführlicher an anderer Stelle (Neues Jahrbuch für Mineralogie) berichten wird.

[2]) l. c.

Bromwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^2O. HBr + 2H^2O.$

Aus dem ziemlich reinen salzsauren Salz wurden ca. 2 g freie Base in der Weise dargestellt, dass das Salz in wenig Wasser aufgelöst, mit NaOH stark alkalisch gemacht und die freie Base mit Chloroform extrahiert wurde. Durch Abdestillieren des Chloroforms erhielt ich ein farbloses Extrakt von halbflüssiger Konsistenz. Es wurde mit 25%igem HBr schwach angesäuert und diese Lösung bei niedriger Temperatur eingedampft. Nach 24 bis 36 Stunden bildeten sich im Exsiccator sehr schöne, farblose Krystalle. Der Schmelzpunkt der gepulverten und im Exsiccator getrockneten Substanz lag bei 111°—112°. Das Salz schmolz ohne Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Diese Krystalle sind in Bezug auf ihre krystallographischen und optischen Verhältnisse identisch mit denen des bromwasserstoffsauren Lupanins der blauen Lupine. (Siehe dort).

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,3816 g lufttrockene Substanz verbrauchten 10,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung. Bei der Gewichtsanalyse lieferten sie 0,1966 g AgBr.

II. Da das Salz bei gelinder Wärme schon im Trockenschranke schmilzt und das Krystallwasser nur schwierig über Schwefelsäure abgiebt, kann der Krystallwassergehalt nur indirekt ermittelt werden.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O. HBr + 2H^2O.$
H^2O 9,80	9,86
Br. 21,90, 22,00	21,91

Jodwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^2O. HJ + 2H^2O.$

Das jodwasserstoffsaure Salz, welches ebenfalls bereits von Soldaini beschrieben ist, wurde in der Weise dargestellt, dass ca. 2 g der freien Base in 60%igem Alkohol gelöst und diese Lösung mit frisch bereiteter Jodwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde. Hierbei schied sich ein gelber Niederschlag aus, welcher in genügender Menge Wasser gelöst und diese Lösung dann auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingeengt wurde. Nach 24 Stunden schieden sich tafelförmige, schön rotbraune Krystalle aus. Ich suchte hierauf diese Krystalle durch öfteres Umkrystallisieren aus 60%igem Alkohol farblos zu erhalten, was mir jedoch nicht völlig gelang. An der Luft verwittern sie oberflächlich sehr rasch. Sie sind in kaltem Wasser

und 60%igem Alkohol verhältnismässig schwer löslich. Sie gehören dem monoklinen Krystallsystem an.

Ueber die krystallographische Untersuchung siehe jodwasserstoffsaures Salz des inaktiven Lupanins.

Gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie, mit dem von Soldaini gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmend, bei 184°—185°, ohne Gasentwickelung zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

0,3855 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0331 g an Gewicht. Sie verbrauchten 9,35 ccm 1/10 Norm. $AgNO^3$-lösung. Diese Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Jodsilber bestimmt, lieferte 0,2182 g Ag J.

Soldaini hat kein Krystallwasser und ca. 1% weniger Jod gefunden.

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O. HJ + 2H^2O$.
H^2O	8,58	8,73
J	33,69	33,77

R.-Lupaninmethyljodid.

$C^{15}H^{24}N^2O. CH^3J$.

Die für die Darstellung des Lupaninmethyljodids (welches ebenfalls bereits von Soldaini beschrieben ist), erforderliche freie Base wurde aus dem reinen salzsauren Salz, wie es für die Darstellung des Brom- und Jodwasserstoffsauren Salzes bereits angegeben ist, dargestellt. Sie wurde nach dem Verfahren von Soldaini mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, obschon bereits in der Kälte Reaktion eintrat, die sich durch Abscheidung von Krystallen bemerkbar machte. Nach dem Erkalten war fast die ganze Masse des Reaktionsproduktes krystallinisch erstarrt. Nachdem das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade abdestilliert war, konnte das gebildete Lupaninmethyljodid leicht durch öfteres Umkrystallisieren aus 95%igem Alkohol in wasserhellen, glänzenden Krystallen erhalten werden.

Diese Krystalle enthielten kein Krystallwasser. Bei 100° getrocknet, zeigten sie daher keinen Gewichtsverlust. Sie sind im Wasser leicht löslich. Die trockene Substanz schmolz bei 239°—241°, nachdem schon bei 236° eine gelbe Färbung eingetreten war, und lieferte schliesslich ein tief rotbraun gefärbtes Liquidum.

Das Salz, welches Soldaini untersuchte, wurde bei 200° gelb und schmolz völlig bei 239°. Es enthielt 32,48% Jod.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3332 g verbrauchten 8,55 ccm 1/10 Norm. $AgNO^3$-lösung. Diese Lösung mit HNO^3 angesäuert, lieferte 0,2006 gr Ag. J.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.\ CH^{3}J.$
J 32,57, 32,58	 32,56

R.-Methyl-Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^{2}O.\ \ CH^{3}Cl.\ \ AuCl^{3}.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Filtrat obiger Jodsilberbestimmung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, das ausgeschiedene AgCl abfiltriert und das silberfreie Filtrat bei niederer Temperatur auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Zusatz von Goldchlorid im Ueberschuss und Erwärmen der Mischung resultierte eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein Golddoppelsalz in kleinen gelben Kryställchen ausschied. Diese waren ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, viel weniger dagegen in kaltem.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,21 g lieferten 0,0686 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.\ CH^{3}Cl.\ AuCl^{3}$
Au 32,7	32,72.

R.-Lupaningoldchlorid.

$C^{12}H^{54}N^{2}O.\ \ HCl.\ \ AuCl^{3}.$

Ungefähr 2 g des reinen salzsauren Salzes wurden zur Darstellung dieses, bereits von Soldaini beschriebenen Doppelsalzes in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und hierauf mit einem Ueberschuss von Goldchloridlösung versetzt, wodurch sich ein zitronengelber, käsiger Niederschlag abschied. Derselbe löste sich in heissem Wasser vollständig wieder auf und schied sich bei der Abkühlung dieser Lösung in schönen gelben, glänzenden prismatischen Nadeln wieder ab. Die Neigung der Lösung, metallisches Gold abzuscheiden, war nur gering. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol, besonders beim Erwärmen löslich. Zwischen Fliesspapier gepresst und bei 100⁰ getrocknet, fängt die Substanz bereits bei 180⁰ an zu schmelzen, ist jedoch (in Uebereinstimmung mit Soldainis Befund) erst bei 198⁰—199⁰ völlig geschmolzen, und zersetzt sich dann plötzlich unter Gasentwicklung.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate, welche ebenfalls mit den Angaben von Soldaini übereinstimmen:

I. 0,3582 g verloren bei 100⁰ nichts an Gewicht und lieferten 0,1232 g Au.

II. 0,3291 g lieferten 0,1102 g Au.

III. 0,3622 g ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale 0,1406 g $H^{2}O$ und 0,4032 g CO^{2}.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O. HCl. AuCl^3$.
C	30,36	30,62
H	4,31	4,25
Au	33,48	33,48.

R.-Lupaninplatinchlorid.

$C^{15}H^{24}N^2O. 2HCl. PtCl^4 + 4H^2O$.

Das Platinsalz, welches ebenfalls bereits von Soldaini beschrieben ist, wurde in der Weise dargestellt, dass ca. 2 g des reinen salzsauren Salzes in wenig Wasser gelöst, diese Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und alsdann mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt wurde. Im Exsiccator schieden sich nach einigen Tagen schön rot gefärbte, warzenförmige Krystallaggregate aus. Bei der Verdunstung an der Luft wuchsen diese Krystalle zu Massen bis von 1 g Gewicht an.

Bei 100° getrocknet, bräunen sie sich etwas, bei 212° schmelzen sie oberflächlich, bei 220° schwärzen sie sich. Das Platinsalz von Soldaini bräunte sich über 150° und schwärzte sich gegen 200°, schmolz halb und entwickelte bei 212° ein Gas, indem es sich stark aufblähte.

Die Analyse lieferte die folgenden Werte, welche Soldaini ebenfalls gefunden hat:

I. 0,3544 g ergaben 0,0946 g Pt.

II. 0,3544 g verloren bei 110°—115° 0,0350 g an Gewicht und lieferten 0,0942 g Pt.

III. 0,2441 g ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale 0,097 g H^2O und 0,2425 g CO^2.

Gefunden:		Berechnet für $C^{15}H^{24}N^2O. 2HCl. PtCl^4 + 4H^2O$.
H^2O	9,81	9,86
Pt	29,43	29,58
C	27,08	27,37
H	3,97	3,96.

R.-Rhodanwasserstoffsaures Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^2O. HCNS + H^2O$.

Das Salz wurde in der von Soldaini beschriebenen Weise erhalten, indem ich ca. 2,0 g reiner Base in wenig Wasser auflöste und dieser Lösung die berechnete Menge von Ammoniumrhodanatlösung hinzufügte. Schon in der Kälte entwickelten sich Ammoniakdämpfe. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion alsbald voll-

endet, wobei ich eine farblose Lösung erhielt, aus der sich beim Verdunsten an der Luft oder im Exsiccator wasserhelle, gut ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems ausschieden. Dieselben waren schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, und schmolzen bei 189°—190° zu einer klaren, schwach gelblichen Masse ohne Gasentwicklung. Das Rhodansalz, welches Soldaini beschrieben hat, schmolz bei 183°—184°.

Das Rhodansalz enthält nur ein Molekül Krystallwasser. Bei der direkten Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz gelb, nachdem sie die Hälfte der berechneten Wassermenge abgegeben hatte. Das Krystallwasser wurde daher indirekt bestimmt. Die reinen Krystalle sind an der Luft und im Licht ziemlich beständig.

Die Analyse ergab (in Uebereinstimmung mit Soldaini):

0,4232 g lufttrockene Substanz verbrauchte 12,87 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.HCNS + H^2O$.
HCNS 17,94	18,03
H^2O	5,56.

Ueber die krystallographische Untersuchung siehe „Inaktives Lupanin".

Drehungsvermögen. 1,0082 g des im Exsiccator getrockneten Lupaninrhodanids, in 19,8514 g Wasser bei 21° aufgelöst, ergab, bei 20° im 200 mm-Rohr im Laurent'schen Polarisationsapparat untersucht, eine Rechtsdrehung, welche im Mittel

4° 48′ betrug.

Spezifisches Gewicht der Lösung bei 21° = 1,00825.

Spezifisches Drehungsvermögen also:

$$[\alpha] D = 46{,}8$$

Die freie Base.

R.-Lupanin $C^{15}H^{24}N^2O$.

Dieselbe wurde aus dem absolut reinen salzsauren Salz zunächst durch Zersetzung desselben mit 50%igem NaOH und Extraktion dieser Mischung mit Aether erhalten. Nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur verblieb ein öliger, farbloser Rückstand, der, nachdem er zwei Wochen im Exsiccator über Aetzkali und Schwefelsäure gestanden, gelblich wurde, aber nicht krystallisierte. Auch nach Zusatz einer Spur auf andere Weise krystallisierten Alkaloids trat keine Krystallisation ein. Ungefähr 0,5 g dieser Base lösten sich leicht in einem ccm Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die auch beim Erwärmen im Wasserbade sich nicht trübte. Auch nach der Abkühlung, sowie auf Zusatz einer gleichen Menge Wassers zeigte sich keine

Trübung, dagegen trübte sich diese Lösung sofort stark beim Kochen über der freien Flamme. Beim Abkühlen wurde sie wieder vollkommen klar. Auch die gesättigte wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder von Natriumkarbonat milchig. Nach kurzer Zeit schied sich die Base als ein farbloses Oel ab, welches bei Anwendung von Natriumkarbonat allmählich vollständig zu sehr feinen, seidenglänzenden Nädelchen erstarrte. Die freie Base dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts.

B. Das inaktive Lupanin (J.-Lupanin) und seine Salze.

Die freie Base: $C^{15}H^{24}N^{2}O$, bezw. $C^{30}H^{48}N^{4}O^{2}$.

Der Alkaloidrückstand, der keine Krystalle des Hydrochlorids des „flüssigen“, von mir jedoch auch in festem Zustande erhaltenen Alkaloids mehr abschied (s. S. 200), wurde behufs Isolierung der etwa noch vorhandenen anderen Basen mit einem Ueberschuss von 50%igem NaOH versetzt, dann ein gleiches Volumen Aether hinzugefügt und das Gemisch langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Der Aether wurde nach einiger Zeit heiss dekantiert und zuletzt abdestilliert. Dieser Prozess wurde so oft wiederholt, bis der Rückstand, der eine gelblich-braune Flüssigkeit bildete, frei von Alkaloiden war. Das Aetherextrakt wurde sodann zur weiteren Reinigung auf dem Wasserbade mit dem dreifachen Volumen Petroläther erhitzt, die Lösung dekantiert und in Krystallisierschalen der Verdunstung überlassen. Dieser Prozess wurde so oft wiederholt, bis der Petroläther kein Alkaloid mehr aufnahm. Auf diese Weise erhielt ich feine, weisse, durchscheinende Krystallnädelchen (wie sie ebenfalls bereits von Soldaini beschrieben sind). Dieselben enthalten nur noch eine Spur des „flüssigen“ Alkaloides. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Petroläther wurden daher direkt vollkommen reine, farblose, glänzende Nadeln gewonnen, die, der Luft während 12 Stunden ausgesetzt, vollkommen trocken blieben. Bei diesem Verfahren wurden ca. 30 g reines, festes Alkaloid erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 99° C.

Die reinen Krystalle des inaktiven Lupanins sind in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform und Wasser leicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit stark leuchtender Flamme. Bis zur Zersetzung stark erhitzt, riechen sie stechend nach Pyridin. An der Luft und über Schwefelsäure sind sie sehr beständig. Die wässerige Lösung ist durchsichtig, trübt sich beim Kochen, wird jedoch nach

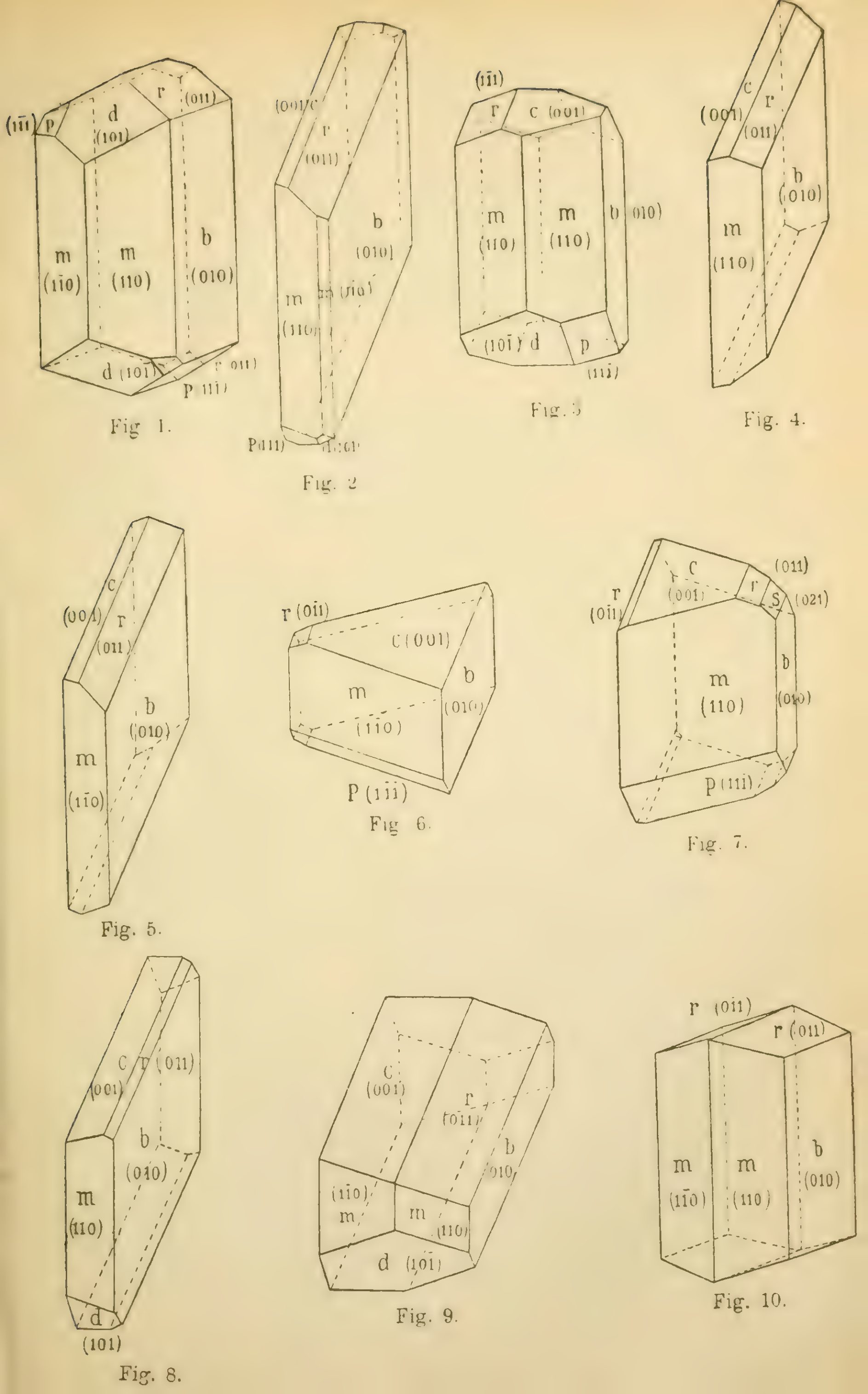


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

dem Erkalten wieder klar. Diese Lösung besitzt eine starke alkalisch Reaktion. Sie zeigt kein Drehungsvermögen.

Wird die freie Base mit gesättigter Natriumkarbonatlösung aus dem Hydrochlorid abgeschieden, so krystallisiert sie allmählich in feinen, weissen, konzentrisch angeordneten Krystallen aus. Es ist mir jedoch nicht gelungen, diese Krystalle in messbarem Zustande zu erhalten.

Die Analyse ergab folgendes: 0,2816 g mit Kupferoxyd und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,2410 g H^2O und 0,7494 g CO^2.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O$.
C 72,37	72,58
H 9,50	9,67

Diese Resultate stimmen mit den Angaben Soldainis überein.

Jodwasserstoffsaures J.-Lupanin.

$C^{15}H^{24}O^2N.HJ + 2H^2O$.

Ich stellte dieses Salz nach dem Verfahren von Soldaini dar, indem ich ca. 2 g freie Base in wenig Wasser löste und diese Lösung mit 5 %igem frisch rektifiziertem HJ aussäuerte. Hierbei schied sich ein gelblicher Niederschlag ab, welcher jedoch beim Erhitzen wieder in Lösung ging. Beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator bildeten sich Krystalle, die ich nicht vollkommen farblos erhalten konnte. Sie sind verhältnismässig schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich dagegen in heissem Wasser. Die wässerige Lösung verhält sich inaktiv gegen den polarisierten Lichtstrahl. Gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolz das Salz bei 184°—185° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Das HJ-salz, welches Soldaini dargestellt hat, schmolz bei 179°—180°.

Die Analyse ergab folgendes: 0,2466 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und verbrauchten 6,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung, entsprechend 33,55 % J.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.HJ + 2H^2O$.
J 33,55	33,77

Die krystallographische Untersuchung des jodwasserstoffsauren Lupanins ergab Folgendes:

Zur Untersuchung kamen Krystalle des Hydrojodids des aktiven, sowie auch des inaktiven Lupanins.

In ihren Winkelwerten stimmen die Krystalle dieser Salze alle vollkommen mit einander überein. Die Ausbildungweise ist aber eine etwas von einander abweichende und überhaupt sehr mannigfaltige.

Krystallsystem: monoklin, hemimorph.

Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0{,}4893:1:0{,}5741;\ \beta = 56^0 35'.$$

Beobachtete Formen:

$b = \infty P \acute{\infty} (010)$; $m = \infty P (110)$; $c = oP (001)$;

$r = P \acute{\infty} (011)$; $d = P \bar{\infty} (10\bar{1})$; $p = P (11\bar{1})$; $l = \infty P \acute{2} (120)$.

Die Ausbildung der Flächen ist im allgemeinen eine gute; die Flächen sind sehr schön glänzend und gaben bei der Messung gute Signale.

Die Krystalle der Verbindung des aktiven Alkaloides zeigen eine tafelförmige, und zwar oft sehr dünn-tafelförmige Ausbildung nach $\infty P \acute{\infty}$. An dem Rande treten die Flächen von $\infty P (110)$, $P \acute{\infty} (011)$, $oP (001)$ und $P (11\bar{1})$ auf, letztere stets nur untergeordnet, dazu zuweilen noch $P \bar{\infty} (10\bar{1})$; von $P \acute{\infty}$ sind immer nur die zwei nach der rechten Seite der b-Axe gelegenen Flächen vorhanden, von ∞P entweder die nach der linken Seite dieser Axe zu gelegenen allein, oder zuweilen auch alle vier Flächen, dann aber die zwei nach rechts gelegenen ganz schmal, wie dies in Figur 2 dargestellt ist.

Die Krystalle der Verbindung des inaktiven Alkaloides zeigen verschiedene Ausbildungsweisen. Ein Teil derselben ist prismatisch nach der Vertikalaxe, und die Flächen des Prismas und Klinopinakoids sind im Gleichgewicht vorhanden. Als Endflächen treten $oP (001)$: $P \bar{\infty} (10\bar{1})$; $P \acute{\infty} (011)$ und $P (11\bar{1})$ auf, davon die beiden erstgenannten mit grösseren Flächen als die beiden letzteren, von denen immer nur oben und unten je eine Fläche vorhanden ist, und zwar sind die zwei Flächen von P nach dem rechten, die von $P \acute{\infty}$ nach dem linken Ende der b-Axe zu gelegen. (Siehe Figur 3.) Bei anderen Krystallen tritt der Hemimorphismus dadurch hervor, dass die zwei nach rechts gelegenen Prismenflächen breit, die beiden anderen sehr schmal ausgebildet sind, und dass infolgedessen die nach links gelegene Fläche des Klinopinakoides gross, die andere nur schmal erscheint. Die Endigung ist dieselbe wie bei den vorher erwähnten Krystallen, jedoch tritt $P \acute{\infty}$ an diesen zuweilen mit allen vier Flächen auf. Noch andere Krystalle sind tafelförmig nach der Basis. Letzteren Habitus zeigen auch diejenigen Krystalle, welche bei der Einwirkung von HJ auf das — in den festen Zustand übergeführte — „flüssige" Alkaloid erhalten wurden. Bei diesen Krystallen tritt dann ferner auch die Form $\infty P \acute{2} (120)$ auf. Einige der wichtigsten Winkel sind:

	Gemessen:	Berechnet:
$(001) : (10\bar{1})$	$= 70^0\ 8'$	$70^0\ 8'$
$(001) : (110)$	$= 59\ 20$	$59\ 20$
$(\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 56\ 23$	$56\ 23$
$(001) : (001)$	$= 25\ 35$	$25\ 36$
$(001) : (\bar{1}11)$	$= 71\ 58$	$72\ \ 1$
$(110) : (\bar{1}10)$	$= 44\ 21$	$44\ 21$
$(110) : (120)$	$= 17\ 16$	$17\ 20$
$(\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	$= 48\ 33$	$48\ 31$
$(111) : (\bar{1}01)$	$= 24\ 41$	$24\ 43$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht auf der Symmetrieebene und hat fast dieselbe Lage wie bei dem HBr-Salz, nahezu parallel $P \bar{\infty}$,

hier jedoch nur ca. 3⁰ dagegen geneigt. Die erste Mittellinie bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von ca. 56⁰ im stumpfen Winkel β.

J.-Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^{2}O.\ HCl.\ AuCl^{3}.$

Ungefähr 1 g reiner Base wurde in 60%igem Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt. Es schied sich hierbei ein gelber Niederschlag aus, welcher sich beim Erhitzen jedoch wieder vollständig auflöste. Nach dem Erkalten krystallisierten feine gelbe Nadeln aus, die aber nicht so glänzend waren wie die des Goldsalzes des Rechts-Lupanins. Um diese Krystalle ganz frei von reduziertem Gold zu erhalten, muss man sie noch einmal aus siedendem 60%igem Alkohol umkrystallisieren. Das aus Alkohol krystallisierte Goldsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 177⁰—178⁰ und zersetzt sich dabei heftig unter Gasentwickelung.

Soldaini hat dieses Goldsalz ebenfalls untersucht. Sein Salz schmolz bei 182⁰—185⁰ unter Zersetzung und reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab Folgendes (in Uebereinstimmung mit Soldaini):

I. 0,4384 g zeigten bei 100⁰ getrocknet 0,0064 g Gewichtsverlust und gaben 0,1452 g metallisches Gold.

II. 0,3296 g mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,1248 g $H^{2}O$ und 0,3709 g CO^{2}.

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.\ HCl.\ AuCl^{3}$.
H	4,19	4,25
C	30,70	30,65
Au	33,38	33,48

J.-Lupaninplatinchlorid.

$[C^{15}H^{24}N^{2}O.HCl]^{2}PtCl^{4}.$

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde ca. 1 g der freien Base in verdünnter Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Platinchlorid versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade eingedampft. Nachdem die konzentrierte Lösung einige Tage im Exsiccator aufbewahrt war, hatten sich orangegelbe, kugelige Krystallaggregate gebildet. Dieselben unterscheiden sich von denen des Rechts-Lupaninplatinchlorides, abgesehen von der verschiedenen Zusammensetzung, dadurch, dass sie stets lose in der Mutterlauge schwimmen, wogegen die Krystalle von der Rechts-Lupaninverbindung an der Wandung des Gefässes fest anhafteten.

Das inaktive Salz ist in 95 %igem Alkohol und in Wasser, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 100° bräunt es sich bei 150° und wird bei 200° schwarz. Ein Schmelzen konnte nicht beobachtet werden.

Die Analyse lieferte in Uebereinstimmung mit Soldainis Angaben folgende Resultate:

I. 0,3496 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,076 g Pt.

II. 0,1280 g lieferten 0,0632 g H^2O und 0,1880 g CO^2.

Gefunden:		Berechnet für: $[C^{15}H^{24}N^2O.HCl]^2PtCl^4$
H	5,48	5,50
C	40,00	39,60
Pt	21,78	21,78.

J.-Lupanin-methyljodid.

$C^{15}H^{24}N^2O.CH^3J.$

Ca. 1,5 g freie Base wurden in ein Glasrohr eingeführt, etwas mehr als zwei Volumen Methyljodid zugesetzt, und dieses Gemisch in geschlossenem Rohr zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon in der Kälte schieden sich Krystalle aus. Nach dem Erhitzen erstarrte der Inhalt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Der Ueberschuss des Jodmethyls wurde auf dem Wasserbade verjagt und die Krystalle aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das Lupaninmethyljodid schied sich aus dem Alkohol in Form von farblosen, glänzenden Krystallen ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° getrocknet, schmilzt es bei 239°—241° unter gleichzeitiger Zersetzung und lebhafter Gasentwicklung. Das Lupaninmethyljodid von Soldaini schmolz bei 237°—238°.

Die wässerige Lösung des Lupaninmethyljodids verhält sich ganz inaktiv gegen den polarisierten Lichtstrahl.

Die Analyse ergab: 0,2100 g zeigten keinen Gewichtsverlust bei 100° und lieferten 0,2758 g Ag J.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.CH^3J.$
J	32,50	32,56.

J.-Rhodanwasserstoffsaures Lupanin.

$[C^{15}H^{24}N^2O.HCNS + H^2O]_2.$

Man stellt dieses Salz in der Weise dar, dass man ca. 1,5 gr der reinen Base mit der berechneten Menge Ammoniumrhodanatlösung versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade einengt. Bereits in der

Kälte entwickelt sich Ammoniak. Bei 100° vollendet sich die Reaktion sehr rasch. Bei Seite gestellt, scheiden sich aus dieser Lösung allmälich sehr schöne, gut ausgebildete gelbliche oder vollständig farblose Krystalle aus, welche verhältnismässig schwer in kaltem, leichter dagegen in heissem Wasser löslich sind. Abgesaugt, gepulvert und 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, schmelzen sie bei 124°; bei 100° getrocknet, schmelzen sie teilweise bei 150°, vollständig bei 162° zu einer gelbbraun gefärbten Masse. Es tritt dabei keine Gasentwicklung ein. Das Rhodanid, welches Soldaini ebenfalls bereits dargestellt hat, schmolz bei 124°.

Die Analyse ergab (in Uebereinstimmung mit Soldaini) folgendes:

0,2764 g verbrauchten 5,6 ccm Norm. $AgNO^3$-lösung, entsprechend 17,85% HCNS.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.HCNS + H^{2}O$.
HCNS 17,85	18,03.

Die Krystallographische Untersuchung des rhodanwasserstoffsauren Lupanins ergab Folgendes:

Es lagen Krystalle der Rhodanide des flüssigen (aktiven), sowie des festen (inaktiven) Alkaloids vor. Ihre Ausbildung ist wie bei dem jodwasserstoffsaureu Salze ebenfalls eine sehr mannigfaltige.

Krystallsystem: monoklin, hemimorph; isomorph mit dem jodwasserstoffsauren Lupanin.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}4844 : 1 : 0{,}5694$; $\beta = 56^0 36'$.

Beobachtete Formen:

$b = \infty P \acute{\infty}$ (010); $m = \infty P$ (110); $c = oP$ (001); $r = P \acute{\infty}$ (011); $d = P \bar{\infty}$ $(10\bar{1})$; $p = P$ $(11\bar{1})$; $s = 2P \acute{\infty}$ (021).

Die Flächenbeschaffenheit ist durchgängig eine gute. Die Krystalle der Verbindung des aktiven Alkaloides sind mehr oder minder dünn-tafelförmig nach $\infty P \acute{\infty}$. Am Rande treten auf oP (001) und je zwei Flächen von ∞P (110) und $P \acute{\infty}$ (011), die alle nach der b-Axe zu gelegen sind. (Siehe Figur 4.)

Die Krystalle des inaktiven Alkaloides sind ebenfalls zum Teile tafelförmig nach der Symmetrieebene mit entweder gleicher Ausbildung wie jene, oder es fehlt die Basis, und zwei Flächen des Prismas liegen nach dem entgegengesetzten Ende der b-Axe (siehe Figur 5); oder es treten alle vier Prismenflächen auf, dann aber die zwei nach links gelegenen vorherrschend, und zugleich $P \bar{\infty}$ und zwei nach links gelegene Flächen von P. Andere Krystalle sind prismatisch mit gleich grosser Ausbildung der Prismenflächen und der Flächen des Klinopinakoides, wie solche schon bei der Untersuchung der Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes beschrieben wurden, auch mit eben solcher Endigung. Besonders aber wurden zwei Ausbildungsweisen von

Krystallen beobachtet, die sich durch entgegengesetzten hemimorphen Habitus auszeichnen. Die einen besitzen eine hellgelbe Farbe, die anderen sind vollkommen farblos. Erstere sind tafelförmig nach der Basis, dazu treten die zwei nach links gelegenen Flächen des Prismas und die rechte des Klinopinakoides auf, so dass die Basisfläche die Gestalt eines Dreieckes erhält. Ausserdem wurden untergeordnet an diesen Krystallen beobachtet P und $P\acute{\infty}$, aber nur mit den nach dem linken Ende der b-Axe zu gelegenen Flächenpaaren, und ferner noch klein die zweite Fläche des Klinopinakoides. Diese Art der Ausbildung ist in Figur 6 dargestellt.

Die farblosen Krystalle sind flächenreicher und nach der Vertikalaxe gestreckt. Vorherrschend ausgebildet sind die beiden nach dem rechten Ende der Ortho-Axe zu gelegenen Prismenflächen und die linke Fläche des Klinopinakoides, während die rechte nur schmal ist. An den Enden treten die Basis und die zwei nach rechts gelegenen Flächen von P vorherrschend auf: dazu, aber gewöhnlich nur klein, $P\acute{\infty}$, und zwar entweder allein mit den beiden nach rechts gelegenen oder auch mit allen vier Flächen, in welch letzterem Falle die beiden nach links gelegenen die Kombinationskante $oP/\infty P\acute{\infty}$ schmal abstumpfen. Figur 7 giebt ein Bild dieser Krystalle. Nur an diesen wurde auch die Form $2P\acute{\infty}$ (021) beobachtet, ebenfalls hemimorph, allein mit den beiden nach rechts gelegenen Flächen auftretend. Auch wurden regelmässige Verwachsungen dieser beiden entgegengesetzt hemimorphen Krystalle beobachtet, mit $\infty P\acute{\infty}$ als Verwachsungsebene. Stets ist bei diesen Zwillingen das Individuum der zuerst beschriebenen hellgelben Krystalle gross, das andere klein ausgebildet.

Es folgen einige Messungsresultate:

	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(\bar{1}01)$	$= 70^{0}\ 13'$	$70^{0}\ 13'$
$(001):(110)$	$= 59\ \ 19$	$59\ \ 19$
$(110):(10\bar{1})$	$= 56\ \ 15$	$56\ \ 15$
$(011):(021)$	$= 17\ \ 20$	$17\ \ 32$
$(010):(110)$	$= 67\ \ 44$	$67\ \ 59$
$(110):(011)$	$= 51\ \ 26$	$51\ \ 33$
$(\bar{1}11):(010)$	$= 65\ \ 29$	$65\ \ 30$
$(011):(10\bar{1})$	$= 72\ \ 10$	$72\ \ 12$

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und ist fast genau senkrecht zur Vertikalaxe, die erste Mittellinie senkrecht auf $\infty P\bar{\infty}$.

Der Winkel der optischen Axen ist sehr gross, die Pole fallen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Eine Messung des scheinbaren Winkels mit dem Mikroskop ergab:

$$2\ E = \text{ca. } 132^{0}.$$

Horizontale Dispersion sehr deutlich, Doppelbrechung positiv. Der mittlere Brechungsexponent für Natriumlicht beträgt

$$\beta = 1{,}641,$$

der wahre Winkel der optischen Axen demnach

$$2\ V = \text{ca. } 68^0.$$

Die Lösungen dieser Krystalle sind optisch aktiv und zwar die einen rechts-, die anderen linksdrehend. Die ersteren hellgelblichen sollen als α-, die letzteren farblosen als β-Krystalle bezeichnet werden.

Das inaktive Lupanin hat somit durch Ueberführung in das Rhodanid eine Spaltung in eine Rechts- und in eine Links-Komponente erlitten.

Untersuchung der α-Krystalle oder des Rhodanids des Rechts-Lupanins.

Die pulverisierte und bei 100^0 getrocknete Substanz schmolz vollständig bei 187^0—188^0 zu einer gelblich braunen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Die Untersuchung der Lösung im polarisierten Licht ergab eine Drehung der Polarisationsebene nach Rechts und zwar übereinstimmend mit der für R.-Lupaninrhodanid ermittelten (s. S. 207).

Drehungsvermögen. 1,0082 g im Exsiccator 24 Stunden lang getrocknet, in 19,8514 g H^2O bei 21^0 gelöst und in ein 200 mm Rohr eingefüllt, riefen bei 20^0 eine Rechtsdrehung hervor von im Mittel $4^0\ 44'$.

Spez. Gewicht der Lösung: 1,0083.

Daher spezif. Drehung: $[\alpha]D = +47{,}1$.

Obige Lösung wurde hierauf zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und hierzu ca. 2 ccm heiss gesättigter Natriumkarbonatlösung hinzugefügt. Die Lösung wurde trübe. Beim Stehen schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche auf der Oberfläche schwamm. Beim längeren Stehen und häufigen Schütteln krystallisierte das ölige Liquidum, von der Oberfläche aus, in feinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche sich in der Kälte leicht in Petroläther lösten. Beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich weisse, glänzende Krystalle von gewöhnlichem Rechts-Lupanin. Lufttrocken schmolzen sie vollständig bei 44^0 zu einer farblosen Füssigkeit.

Untersuchung der β-Krystalle oder des Rhodanids des Links-Lupanins.

Die Substanz gepulvert und bei 100^0 getrocknet schmolz bei 188^0—189^0 zu einer braun-gelblichen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. Die wässerige Lösung war linksdrehend.

Drehungsvermögen. 0,9436 g über Schwefelsäure getrocknet, in 18,5794 g Wasser bei 21° gelöst und im 200 mm Rohr bei 20° eingefüllt, ergaben eine Linksdrehung von im Mittel 4° 50'.

Spez. Gew. der Lösung bei 21°: = 1,0083.

Daher spez. Drehung: [α] D = —47,1.

Obige Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade eingeengt und mit heiss gesättigter Natriumkarbonatlösung versetzt. Sie verhielt sich in derselben Weise wie die des Rechts-Lupanins, — sie wurde zuerst milchig und dann schied sich ein farbloses Oel aus, welches nach einigen Tagen zu weissen Nädelchen erstarrte. Diese Base krystallisierte viel schwerer als die der α-Reihe oder Rechts-Lupaninreihe. Aus Petroläther umkrystallisiert, wurden weisse, matte Krystalle von Links-Lupanin oder L.-Lupanin erhalten, die bei 43°—44° schmolzen.

Das Links-Lupaninrhodanid zeigt somit dasselbe Drehungsvermögen wie das Rechts-Lupaninrhodanid, nur in entgegengesetzter Richtung.

L.-Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^{2}O. HCl. AuCl^{3}$.

Aus ca. 1,0 g β-HCNS-salz wurde die freie Base dargestellt, letztere in überschüssiger Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung $AuCl^{3}$-lösung im Ueberschuss hinzugefügt. Es entstand ein zitronengelber Niederschlag, der zuerst scheinbar amorph ausfiel, jedoch nach einer halben Stunde sich in feine, glänzende, prismatische Nädelchen verwandelte.

Gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolz das Salz bei 188° bis 189° unter Zersetzung und reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,1280 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0432 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O. HCl. AuCl^{3}$.
Au 33,43	33,48.

L.-Lupaninplatinchlorid.

$[C^{15}H^{24}N^{2}O. HCl]^{2}PtCl^{4}$.

Die freie Base wurde zur Darstellung dieser Verbindung in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein-

gedampft. Beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator bildeten sich blass rötlich-gelbe Krystalle, welche aus feinen Nädelchen bestanden und lose in der Mutterlauge schwammen. Diese Krystalle sind viel leichter löslich als die des Rechts-Lupaninsalzes, welchem sie auch äusserlich nicht gleichen.

Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, wurde die Substanz bei 190° zimmtbraun; bei 212° färbte sich das Salz dunkler und war bei 220° vollkommen schwarz, ohne zu schmelzen.

Regeneration des inaktiven Lupanins aus seinen Komponenten.

Nachdem es mit Hilfe der Rhodanide gelungen war, das inaktive Lupanin in seinen beiden Komponenten, das Rechts- und das Links-Lupanin zu spalten, musste es von Interesse sein, dasselbe auch aus letzterem zu regenerieren. Es hat sich dies mit überraschender Leichtigkeit realisieren lassen.

Wurden gleiche Gewichtsmengen der je bei 44° C. schmelzenden Rechts- und Links-Lupanine in wenig Wasser gelöst, diese Lösung bei mässiger Wärme verdampft und der Rückstand dann aus Petroleumäther umkrystallisiert, so resultierte das bei 99° C. schmelzende inaktive Lupanin mit allen den Eigenschaften, welche das naturelle, aus den Samen der weissen Lupine isolierte zeigt.

Das inaktive Lupanin ist somit nur als eine racemische, aus gleichen Molekülen Rechts- und Links-Lupanin sich zusammensetzende Form des Lupanins anzusprechen.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass in den Samen der weissen Lupine zwei Alkaloide enthalten sind:

I. Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^{2}O$, bei 44° C. schmelzend, identisch mit dem „flüssigen“ und dem „zerfliesslichen“ Lupanin Soldainis, sowie auch mit dem Rechts-Lupanin der Samen der blauen Lupine (s. nachstehende Abhandlung).

II. Inaktives Lupanin: $R.\text{-}C^{15}H^{24}N^{2}O + L.\text{-}C^{15}H^{24}N^{2}O$.

---

70. Das Lupanin der blauen Lupine.

Von Dr. L. Sherman Davis.

Die Darstellung des Lupanins aus den Samen der blauen Lupine geschah unter Anwendung von 45 kg dieser, zuvor auf ihre Identität durch Kulturversuche geprüften Samen in der gleichen Weise, wie die der Lupanine der weissen Lupine.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuche diente das bei der Darstellung direkt resultierende Hydrochlorid.

Da es mir darauf ankam, die Identität, bezw. die Verschiedenheit des in der blauen Lupine vorkommenden, von Siebert nur in flüssiger Form erhaltenen Lupanins mit den Lupaninen der weissen Lupine experimentell zu beweisen, habe ich zunächst die Base selbst und einige ihrer Salze einer vergleichenden chemischen und krystallographischen Prüfung unterzogen.

Das aktive Lupanin (Rechts-Lupanin) und seine Salze.

Salzsaures R.-Lupanin.

$$C^{15}H^{24}N^{2}O.HCl + 2H^{2}O.$$

Beim Umkrystallisieren des rohen, etwas gelblich gefärbten salzsauren Salzes aus Wasser erhielt ich farblose, glänzende, gut ausgebildete prismatische Krystalle des rhombischen Systems.

Bei langsamer Verdunstung entwickelten sich diese Krystalle in ausgezeichneter Ausbildung.

Abgesaugt, gepulvert und zwölf Stunden über Schwefelsäure getrocknet, schmolz auch diese Substanz vollständig bei 127° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Salz, drei Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, fing erst bei 150° an durchsichtig zu werden, bei 185° wurde es schwach gelblich, bei 220° zeigte sich keine weitere sichtbare Veränderung. Das bei 100° getrocknete Salz verhielt sich in gleicher Weise. Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch; die Oberfläche wird, der feuchten Luft ausgesetzt, schnell krystallinisch. Diese Krystalle sind in Bezug auf krystallographische und optische Verhältnisse identisch mit denen des salzsauren Rechts-Lupanins, welches aus der **weissen** Lupine dargestellt wurde. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Essigäther, unlöslich dagegen in Aether und Petroläther.

Die wässerige Lösung dieses Hydrochlorides ist stark rechtsdrehend.

Drehungsvermögen. 1,1060 g wasserfreies Salz in 17,6666 g Wasser bei $17^3/_4{}^0$ gelöst und im 200 mm Rohr polarisiert, ergaben eine Rechtsdrehung von im Mittel 7° 17′.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2762 g bei 100° getrocknet, zeigten 0,0512 g Gewichtsverlust und verbrauchten 8,8 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung. Mit Salpetersäure angesäuert, lieferte das Gemisch 1,2518 g AgCl.

II. 0,1501 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale 0,1203 g H^2O und 0,3494 g CO^2.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.HCl + 2H^2O$.
H^2O	11,29	11,23
H	8,9	8,78
C	63,49	63,27
Cl	12,62, 12,40	12,47

Diese Zahlen stimmen mit den von Siebert gefundenen überein.

Bromwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$$C^{15}H^{24}N^2O.HBr + 2H^2O.$$

Dieses Salz, welches ebenfalls bereits von Siebert beschrieben ist, wurde in der Weise hergestellt, dass ca. 3 g reines salzsaures Salz in wenig Wasser gelöst, diese Lösung mit 50%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt wurde. Bei diesem Verfahren erhielt ich einen farblosen, zähflüssigen Rückstand. Dieser wurde sehr schwach mit 25%iger Bromwasserstoffsäure angesäuert und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. In den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, schieden sich nach zwölf Stunden schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich waren.

Gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet, schmolzen sie bei 112° (in Uebereinstimmung mit Siebert) zu einer farblosen Flüssigkeit. Da das Salz schon bei gelinder Wärme schmilzt und sein Krystallwasser nicht oder nur sehr schwierig über Schwefelsäure verliert, so konnte letzteres nur indirekt ermittelt werden.

Die Analyse ergab:

0,3604 g der lufttrockenen Substanz verbrauchten 9,95 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung. Die Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert, lieferte 0,1852 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.HBr + 2H^{2}O$.
Br	22,08 / 21,92	21,92

Krystallographische Untersuchung.

Krystallsystem: monoklin, hemimorph und isomorph mit dem vorher beschriebenen jodwasserstoffsauren und rhodanwasserstoffsauren Salze.

Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0,4791:1:0,5661;\ \beta = 57^{0}\ 11'\ 40''.$$

Auftretende Formen:

$b = \infty P \acute{\infty} (010)$; $m = \infty P (110)$; $c = 0P (001)$; $r = P \acute{\infty} (011)$; $d = P \bar{\infty} (10\bar{1})$.

Die Krystalle sind zum Teil dünn tafelförmig ausgebildet nach $\infty P \acute{\infty}$. Es treten dann die Flächen von ∞P und $P \acute{\infty}$ nur an der rechten Seite des Krystalles auf, während sie an der linken Seite entweder vollständig fehlen, oder es sind ganz schmal die von ∞P aber nicht von $P \acute{\infty}$ vorhanden. (Siehe Figur 8.) Ein anderer Teil zeigt eine mehr prismatische Gestalt, wobei die Längsstreckung der a-Axe parallel verläuft. An diesen Krystallen ist das Prisma mit allen vier Flächen vorhanden, während das Doma dieselbe hemimorphe Ausbildung wie bei den ersteren Krystallen zeigt. (Siehe Figur 9). Unvollkommene Spaltbarkeit nach 0P. Die Messungen ergaben:

	Gemessen:	Berechnet:
$(00\bar{1}):(101)$	$= 70^{0}\ 5'$	$70^{0}\ 5'$
$(110):(1\bar{1}0)$	$= 43\ 52$	$43\ 52$
$(110):(10\bar{1})$	$= 55\ 49$	$55\ 49$
$(001):(110)$	$= 59\ 31$	$59\ 50$
$(001):(011)$	$= 25\ 30$	$25\ 27$
$(110):(011)$	$= 52\ 4$	$52\ 5.$

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und fällt nahezu mit der Fläche $P \bar{\infty} (10\bar{1})$ zusammen, von derselben um einen Winkel von ca. 8^{0} abweichend. Die erste Mittellinie bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von ca. 28^{0} im spitzen Winkel β. Der Winkel der optischen Axen ist gross, die Pole fallen nicht mehr ins Gesichtsfeld; die horizontale Dispersion ist deutlich erkennbar.

Charakter der Doppelbrechung positiv.

Jodwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$$C^{15}H^{24}N^{2}O.HJ + 2H^{2}O.$$

Das jodwasserstoffsaure Salz wurde in der Weise, wie es bei der Darstellung des HJ-salzes des „flüssigen“ Alkaloides der weissen Lupine beschrieben worden, dargestellt. Dieses Salz krystallisiert

ebenfalls in ausgezeichneter Weise. Die Krystalle waren stets rotgelb gefärbt; auch durch Umkrystallisieren aus Wasser oder 60%igem Alkohol ist es mir nicht gelungen, sie in ganz farblosem Zustand zu erhalten. Sie sind in Wasser und auch in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer löslich. Sie gehören dem monoklinen System an. Die krystallographischen Eigenschaften desselben stimmen vollständig mit denen des Rechts-Lupaninhydrojodids der weissen Lupine überein.

Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie in Uebereinstimmung mit den Angaben von Siebert, bei 184°—185° ohne Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

I. 0,4348 g getrockneter Substanz verbrauchten 11,3 ccm 1/10 Norm. $AgNO^3$-lösung. Die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, lieferte 0,2682 g AgJ

II. 0,3230 g bei 100° getrocknet, verloren 0,0270 g an Gewicht.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.HJ + 2H^2O$.
H^2O	8,36	8,73
J	33,07, 33,32	33,77

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes wurde stets etwas zu niedrig gefunden. Es findet dies eine einfache Erklärung darin, dass dasselbe an der Luft sehr schnell oberflächlich verwittert. Siebert hat ebenfalls auf diese Eigenschaft aufmerksam gemacht.

R.-Lupaninmethyljodid.

$C^{15}H^{24}N^2O.CH^3J$.

Diese Verbindung wurde ebenso dargestellt, wie für das Methyljodid-Additionsprodukt des Rechts-Lupanins der weissen Lupine beschrieben ist.

Die Analyse ergab, in Uebereinstimmung mit Siebert:

0,2210 g verbrauchten 5,65 ccm 1/10 Norm. $AgNO^3$-lösung. Die Lösung mit HNO^3 angesäuert, lieferte 0,1332 g AgJ.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.CH^3J$.
J	32,44, 32,57	32,56

Das Silbernitrat wurde aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt, filtriert, dann das Filtrat bei niedriger Temperatur auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt, und darauf zur Darstellung des Methyllupaningoldchlorides benutzt.

R. - Methyl - Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^2O. CH^3Cl. AuCl^3$.

Zu obiger Lösung wurde Goldchlorid und Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Es entstand ein gelber, käsiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht auflöste und sich dann in feinen, zitronengelben Krystallnädelchen abschied.

Bei 100° getrocknet, schmolz die Verbindung unter Aufblähen und reichlicher Gasentwicklung bei 199°—200°.

Die Analyse ergab:

0,1750 g zeigten keinen Gewichtsverlust bei 100° und lieferten 0,057 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O. CH^3Cl. AuCl^3$.
Au 32,58	32,72.

R.-Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^2O. HCl. AuCl^3$.

Es wurden ca. 3,0 g salzsaures Salz in 60%igem Alkohol gelöst, diese Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann Goldchloridlösung im Ueberschuss hinzugefügt. Ein zitronengelber, käsiger Niederschlag fiel aus, welcher in siedendem 60%igem Alkohol leicht löslich war. Bei dem Erkalten schieden sich lange, glänzende, gelbliche prismatische Nadeln aus. Sie sind in 60%igem Alkohol und Wasser besonders in der Wärme verhältnismässig leicht löslich. Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie teilweise bei 182°, vollständig jedoch erst bei 199°—200°, unter gleichzeitiger Zersetzung und mässiger Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes, welches Siebert gewonnen hatte, lag auch bei 199°.

Die Analyse ergab:

I. 0,2400 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,08169 g Au.

Das Salz wurde noch einmal aus 60%igem Alkohol umkrystallisiert.

II. 0,2188 g lieferten 0,073 g Au.

III. 0,1828 g getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale 0,2057 g CO^2 und 0,070 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O. HCl. AuCl^3$.
H^2O		
H	4,25	4,25
C	30,65	30,68
Au	33,36	33,48.

R.-Lupaninplatinchlorid.

$C^{15}H^{24}N^{2}O. 2HCl. PtCl^{4} + 4H^{2}O.$

Das Platinsalz, welches schon von Siebert beschrieben ist, wurde nach dessen Verfahren erhalten, indem ca. 1 g salzsaures Salz in wenig Wasser unter Zusatz von Platinchloridlösung und Salzsäure gelöst wurde. Bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator schieden sich feine, rote, warzenförmige Krystallaggregate ab. Aus Wasser umkrystallisiert, nahmen sie die gleiche Form an. Die „orangegelben oder dunkelroten Krusten", welche Hagen von dem Lupaninplatinchlorid erhielt, schieden sich auch hier anfänglich aus, gingen jedoch durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in rote, warzenförmige Krystallaggregate über.

Durch langsames Krystallisieren an der Luft erreichten sie die Grösse bis zu 1 cm Durchmesser. Das Salz ist in siedendem 60%igem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, viel weniger dagegen in kaltem Wasser.

Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, wurde die Substanz bei 180° grau; bei 212° schmolz sie etwas an der Oberfläche, färbte sich dann schnell dunkel und war bei 220° vollkommen schwarz. Dabei trat keine Gasentwicklung auf. Der Schmelzpunkt des Salzes, welches Siebert dargestellt hat, lag bei 230°—231°.

Die Analyse ergab:

I. 0,2794 g lufttrockener Substanz lieferten 0,074 g Pt.

II. 0,342 g bei 100° getrocknet, zeigten 0,034 g Gewichtsverlust und lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale 0,1105 g $H^{2}O$ und 0,3105 g CO^{2}.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O. 2HCl. PtCl^{4} + 4H^{2}O.$
$H^{2}O$	9,91	9,86
C	27,50	27,37
H	3,95	3,96
Pt	26,48	26,61

Siebert hat auch eine gleiche Zusammensetzung ermittelt.

Rhodanwasserstoffsaures R.-Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^{2}O. HCNS + H^{2}O.$

Es wurde ca. 1 g freier Base in wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge der Ammoniumrhodanatlösung versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade eingedampft. Bereits in der Kälte fand eine Ammoniakentwicklung statt, welche beim Erwärmen noch viel lebhafter wurde. An der Luft oder über Schwefelsäure aufbewahrt,

schieden sich schöne, glänzende, gut ausgebildete Krystalle aus, welche dem monoklinen System angehören.

Diese Krystalle sind in Bezug auf krystallographische und optische Verhältnisse durchaus identisch mit denen des Rhodanids des Rechts-Lupanins aus den weissen Lupinensamen, auf deren Beschreibung Seite 213 hier verwiesen sein mag.

Sie lösen sich in kaltem Wasser und 60%igem Alkohol ziemlich schwer.

Das Rhodanid, bei 100° getrocknet, schmolz bei 189°—190° zu einer schwach bräunlich-gelben Flüssigkeit.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,2784 g verbrauchten 8,45 ccm $^1/_{10}$ Norm. $AgNO^3$-lösung, entsprechend 17,91% HCNS.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O$. HCNS + H^2O.
HCNS 17,91	18,03

Drehungsvermögen. 0,4920 g reines Salz im Exsiccator getrocknet, in 9,6874 g H^2O bei 21° gelöst und in ein 200 mm-Rohr eingefüllt, gaben bei 20° eine Rechtsdrehung von im Mittel

4° 52′.

Spez. Drehung:

$[\alpha]$ D = 47,4.

Die freie Base: Rechts-Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^2O$.

Zur Darstellung der freien Base wurden zunächst 2 g des reinen salzsauren Salzes in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit 50%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit Aether extrahiert. Letzterer wurde hierauf bei niedriger Temperatur verjagt. Der Rückstand stellte ein farbloses, schwach riechendes Oel dar. Nachdem es zwei Wochen lang im Exsiccator gestanden hatte, nahm es zwar etwas gelbliche Farbe an, jedoch fand keine Krystallbildung statt.

Ungefähr 0,5 g dieser freien Base löste sich leicht in 1 ccm Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese wurde, langsam im Wasserbade erwärmt, nicht trübe, auch nicht nach dem Abkühlen, ebensowenig auf Zusatz des doppelten Volumens Wasser. Doch wurde diese Lösung beim Kochen über der freien Flamme sehr stark getrübt, klärte sich jedoch völlig wieder beim Abkühlen.

Eine gesättigte Lösung dieser freien Base wurde milchig auf Zusatz von 50%iger Sodalösung. Die freie Base schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zunächst in Form öliger Tropfen ab, die allmählich krystallinisch erstarrten.

Da unter Anwendung von Natriumcarbonat die freie Base in den krystallinischen Zustand überging, wurden behufs Gewinnung grösserer Mengen des krystallisierten Alkaloids je ungefähr 5 g reines salzsaures Salz in möglichst wenig Wasser aufgelöst und hierzu ca. 5 ccm kochend gesättigte Natriumcarbonatlösuug hinzugefügt. Hierdurch wurde die Lösung sofort milchig und trennte sich beim Stehen in zwei Schichten, eine obere schwach gelbliche, ölige und eine untere farblose, wenig getrübte. Nachdem diese Mischung 24—48 Stunden unter häufigem Umschütteln gestanden hatte, krystallisierte der obere ölige Teil in feinen seidenglänzenden Nadeln. Durch Absaugen und Pressen zwischen Thonplatten resultierten feine weisse, glänzende Nadeln, die in kaltem Petroläther leicht löslich waren. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurden sie in farb- und geruchlosem Zustande erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Aether, Petroläther, Alkohol und Chloroform, sowie auch in Wasser. Die wässerige Lösung ist rechtsdrehend. Im Exsiccator zum konstanten Gewicht getrocknet, schmolzen die Krystalle vollständig bei 44°.

Drehungsvermögen. 0,5664 g lufttrockener Substanz in 14,6438 g H^2O bei 22° gelöst und im 200 mm-Rohr bei 22° im Laurentschen Polarisationsapparat polarisiert, ergaben eine Drehung des polarisierten Lichtstrahles nach Rechts um, im Mittel

6° 22′.

Im Exsiccator über Schwefelsäure verloren sie sehr rasch ihr Krystallwasser unter Verminderung des Volumens.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1770 g über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0120 g, dann

II. mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten sie 0,1418 g H^2O und 0,4385 g CO^2.

III. 0,1234 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrap 0,0161 g NH^3.

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O + H^2O$.
H^2O	6,75	6,76
H	9,54	9,67
C	72,48	72,58
N	10,77	11,28.

Versuch zur Identifizierung des erhaltenen festen Alkaloides mit dem früher nur in flüssigem Zustand gewonnenen.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, indem ich aus dem gewonnenen festen Alkaloid, das charakteristische Goldsalz und das Hydrojodid darstellte.

α. Das Goldsalz.

Dasselbe schied sich zunächst als ein citronengelber, käsiger Niederschlag aus, welcher alsbald die Form gelber, prismatischer Nadeln annahm. Diese lösten sich ziemlich leicht in heissem Wasser und in 60%igem Alkohol auf. Abgesaugt, gepresst und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 198°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1966 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0658 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.\ HCl.\ AuCl^3$.
Au 33,46	33,48.

Die Krystalle verhielten sich durchaus ebenso, wie es bei dem Goldsalz des ursprünglichen Rechts - Lupanins der blauen und der weissen Lupine beschrieben ist.

β. Das jodwasserstoffsaure Salz.

Ich stellte es dar, indem ich ca. 1 g freie Base in Wasser löste und diese Lösung mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure ansäuerte. Es schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich wieder auflöste. Die Lösung wurde filtriert und das schwach gelbe Filtrat bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden erhielt ich schwach gelbliche, glänzende, schön ausgebildete Krystalle, welche dem monoklinen System angehörten. Diese Krystalle sind, was ihr krystallographisches und optisches Verhalten anbetrifft, vollkommen identisch mit denen des „flüssigen“ Alkaloides der weissen und blauen Lupine, siehe Seite 209.

Gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 184° bis 185° zu einer rotgelben Flüssigkeit.

Die Analyse ergab:

0,3230 g bei 100—105° getrocknet, verloren 0,0272 g an Gewicht und lieferten 0,1839 gr AgJ.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.\ HJ + 2H^2O$.
H^2O 8,42	8,73
J 33,56	33,77.

Das jodwasserstoffsaure Salz verhielt sich in jeder Beziehung wie das von dem ursprünglichen aktiven Lupanin dargestellte.

Ich schliesse daher, gestützt auf die aus der Analyse der Base, des Gold- und Jodsalzes erhaltenen Daten, dass das sogenannte „flüssige“ Lupanin der blauen Lupine in absolut reinem Zustande unter normalen Bedingungen nicht ein „flüssiges“, sondern ein „festes“ Alkaloid ist,

welches aus Petroläther gut krystallisiert und dessen feine, glänzende Nädelchen bei 44° schmelzen. Dieses Alkaloid ist identisch mit dem Rechts-Lupanin der weissen Lupine.

Versuche zur Isolierung von inaktivem Lupanin aus der blauen Lupine.

Aus der Mutterlauge (siehe Darstellung des aktiven Lupanins aus der blauen, bezw. weissen Lupine) krystallisierte auch nach dem Eindampfen und 14tägigen Stehen kein salzsaures Salz des aktiven Lupanins mehr aus. Es restierte eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit von bitterem Geschmack und eigenartigem Geruch. Diese wurde zur Isolierung von etwa noch vorhandenem inaktivem Lupanin in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit 50%iger Sodalösung stark alkalisch gemacht, worauf sie gelatinöse Konsistenz annahm. Hierauf wurde sie mit der dreifachen Menge Aether auf dem Wasserbade erhitzt und der Aether heiss in einem Kolben dekantiert. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der braune Rückstand nahezu frei von Alkaloiden war. Die Aetherextrakte wurde vereinigt und der Aether abdestilliert. Der Rückstand stellte eine gelblich-braune, dicke, zähe Flüssigkeit dar. Dieses Liquidum wurde hierauf mit der fünffachen Menge Petroläther auf dem Wasserbade erhitzt, das heisse Aetherextrakt in ein grosses Becherglas dekantiert und zur Verdunstung bei Seite gestellt. Nach Wiederholung dieses Extraktions-Prozesses war der ganze ölige Rückstand in Lösung gegangen. Durch Verdunsten des Petroläther wurde ein farbloser, öliger Rückstand erhalten, der beim Stehen an der Luft nur zähflüssig wurde, aber nicht krystallisierte. Bei Behandlung desselben, auf die für die „flüssige" Base früher beschriebene Weise mit Natriumkarbonatlösung, krystallisierte jedoch das Alkaloid in feinen, glänzenden Nadeln. Beim Umkrystallisieren derselben aus Petroläther wurden feine, weisse Nadeln erhalten, welche bei 44° zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen.

Die Analyse ergab:

0,1346 g im Exsiccator getrocknet, verloren 0,009 g an Gewicht und ergaben mit Kupferoxyd und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale verbrannt

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O + H^2O$.
H^2O	6,68	6,76
H	9,61	9,67
C	72,82	72,58.

Diese Krystalle waren sehr leicht löslich in Aether, Petroläther Alkohol, Chloroform und Wasser. Ihre wässerige Lösung erwies sich als rechtsdrehend.

Da nun dieses Alkaloid sich in allen seinen Eigenschaften genau so verhielt wie das normale Rechts-Lupanin, welches ebenfalls bei 44°

schmolz, schloss ich, dass das inaktive Lupanin, welches bei 99° schmilzt, in den Samen von Lupinus angustifolius überhaupt nicht oder wenigstens nicht in leicht isolierbarer Menge vorhanden ist.

Zur weiteren Identifizierung des aus der Mutterlauge, wie oben beschrieben, erhaltenen festen Alkaloides habe ich noch einige, für das R.-Lupanin besonders charakteristische Salze desselben dargestellt.

Lupaningoldchlorid.

$C^{15}H^{24}N^{2}O.\ HCl.\ AuCl^{3}.$

Dasselbe fiel als ein citronengelber Niederschlag aus, der alsbald krystallinisch wurde und dann feine glänzende Nadeln bildete. Dieselben erwiesen sich als ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, dagegen schwerer löslich in kaltem Wasser. Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie vollständig bei 198° unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Krystalle sahen genau ebenso aus, wie die des normalen Rechts-Lupanins. Auch der Schmelzpunkt ist dem des entsprechenden Goldsalzes vollkommen gleich.

Die Analyse ergab:

0,1371 g bei 100° getrocknet, zeigten keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0462 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^{2}O.\ HCl.\ AuCl^{3}.$
Au 33,69	33,48.

Rhodanwasserstoffsaures Lupanin.

$C^{15}H^{24}N^{2}O.\ HCNS + H^{2}O.$

Dasselbe schied sich in farblosen, glänzenden, schön ausgebildeten Krystallen aus. Sie waren in kaltem Wasser verhältnismässig schwer löslich. Abgesaugt, gepulvert und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 188°—189° zu einer braun-gelben Flüssigkeit. Diese Krystalle stimmten in ihren krystallographischen und optischen Eigenschaften vollständig mit denen des Rhodanids des Rechts-Lupanins überein.

Aus den erhaltenen Resultaten, ergiebt sich, dass die Base, welche bei 44° schmilzt, mit dem Rechts-Lupanin identisch ist.

Bei der Extraktion des Rückstandes, aus welchem diese krystallisierbare Base erhalten worden war, (der Mutterlauge, aus welcher nach 14tägigem Stehen kein salzsaures Salz mehr auskrystallisierte), mit Aether, bis er frei von Alkaloiden war, erhielt ich nur noch eine geringe Menge eines Alkaloides, welches ebenfalls in jeder Beziehung mit dem R.-Lupanin übereinstimmt. Ich fand also in den Samen der blauen Lupine kein inaktives Lupanin, sondern nur Rechts-Lupanin.

---

71. Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins.

Von Dr. L. Sherman Davis.

Nachdem durch die vorstehenden Untersuchungen die Beziehungen klar gelegt waren, welche zwischen den Lupaninen der weissen und der blauen Lupine obwalten, schien es von Interesse zu sein, speziell das Rechts-Lupanin, welches anscheinend in dem Samen der blauen Lupine als ausschliessliches, in dem Samen der weissen Lupine als hauptsächliches Alkaloid vorkommt, bezüglich seiner chemischen Konstitution etwas näher zu erforschen. Zunächst schien es geboten, die Natur des einen, in dem Lupanin enthaltenen Sauerstoffatomes zu kennzeichnen.

Aus dem Verhalten, welches das R.-Lupanin gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin zeigte, ging hervor, dass in dieser Base weder eine Keton-, noch eine Aldehydgruppe enthalten ist. In beiden Fällen fand keine Einwirkung statt, vielmehr verblieb das R.-Lupanin unverändert.

Ebenso lieferte ein Versuch, das Vorhandensein von Methoxyl: $O.CH^3$, nach dem Verfahren von Zeisel zu konstatieren, nur ein negatives Resultat. Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid wirkten nicht acidylierend auf das R.-Lupanin, ein Beweis, dass das Sauerstoffatom nicht als Hydroxylgruppe: OH, vorhanden sein kann. Da bei den letzten Versuchen jedoch einige, immerhin bemerkenswerte Beobachtungen gemacht wurden, so mögen dieselben hier eine Erwähnung finden.

Behandlung des Rechts-Lupanins mit Acetylchlorid.

Zu ca. 1 g des reinen salzsauren Salzes des Rechts-Lupanins wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen ca. 5 g Acetylchlorid hinzugefügt und dieses Gemisch auf dem Wasserbade 3—4 Stunden erhitzt. Das Salz löste sich in dem Acetylchlorid nicht vollständig und schied sich nach dreistündiger Einwirkung zum grossen Teil als scheinbar amorphes Pulver ab. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann von dem Ueberschusse des Acetylchlorides auf dem Wasserbade befreit. Der Rückstand stellte eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit dar, die beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator in feinen,

weissen, strahlig angeordneten Nadeln krystallisierte. Bei dem Umkrystallisieren wurden weisse, glänzende Nadeln erhalten, die dem ursprünglichen Salze glichen. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte die Verbindung jedoch viel schwieriger, als das normale salzsaure Salz. Zwischen Filtrierpapier gepresst nahm das Salz eine durchscheinende Beschaffenheit an. Bei 100° getrocknet, bildete die Substanz eine porzellanähnliche Masse, die, pulverisiert, bei 155° zu schmelzen begann und bei 162° vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen war, wobei sich das Volumen unter Entwicklung von kleinen Gasbläschen verringerte.

Chlorbestimmung:

I. 0,3095 g bei 100° getrocknet lieferten 0,2462 g AgCl.

II. 0,280 g bei 100° getrocknet, verloren 0,0281 g an Gewicht und lieferten 19,81% Cl.

	Gefunden:	Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.<^{HCl}_{HCl}+2H^2O.$
H^2O	10,3	10,08
Cl	19,64	19,60

Die freie Base.

Da das unter dem Einfluss von Acetylchlorid gebildete Lupaninhydrochlorid, ebenso das daraus dargestellte Gold- und Platindoppelsalz im Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des R.-Lupanins kleine Verschiedenheiten zeigte, schien es von Interesse zu sein, die freie Base zu isolieren.

Aus ca. 2 g des obigen salzsauren Salzes wurde dieselbe daher in derselben Weise, wie für die Darstellung des Rechts-Lupanins beschrieben ist, dargestellt. Nach 24 Stunden krystallisierte die anfangs ölig ausgeschiedene Base in feinen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Diese wurden gesammelt, abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert. Bei der Verdunstung des Petroläthers schieden sich feine, weisse oder farblose Nadeln aus, die bei 44° vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Drehungsvermögen: 0,536 g der lufttrockenen Substanz in 13,8578 g Wasser bei 20° gelöst, zeigten im 200 mm-Rohr bei 20° eine Drehung von ca. 5°, und zwar nach rechts.

Da diese Base, ebenso wie bei dem Rechts-Lupanin, bei 44° schmolz und sich auch als rechtsdrehend erwies, so schien nur unverändertes R.-Lupanin vorzuliegen. Zur weiteren Identifizierung wurde daher noch das charakteristische Rhodanid dargestellt.

Das rhodanwasserstoffsaure Salz.

ca. 2 g der reinen Base wurden in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge Ammoniumrhodanatlösung hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Rhodanid krystallisierte leicht in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Krystallen aus, die dem monoklinen System angehören. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften stimmen ganz mit denen des Rhodanids des Rechts-Lupanins überein. Gepulvert und bei 100^0 getrocknet, schmolzen sie bei 189^0 ohne Gasentwicklung.

Drehungsvermögen. 0,5882 g über Schwefelsäure getrocknet, in 11,6765 g Wasser bei 21^0 gelöst und bei 20^0 in ein 200 mm Rohr eingefüllt, gaben eine Rechtsdrehung von im Mittel

$$4^0\ 51'.$$

Spez. Gewicht der Lösung bei 21^0: 1,0083.

Spez. Drehung:

$$[a]\,D = 47{,}3.$$

Diese Resultate, welche die Einwirkung von Acetylchlorid auf das salzsaure Rechts-Lupanin ergaben, berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf das salzsaure Rechts-Lupanin findet nur Anlagerung eines Moleküles HCl zu dem bereits vorhandenen statt, welches jedoch bei der Darstellung der verschiedenen Salze unter Zurückbildung des normalen salzsauren Salzes wieder abgespalten wird.

2. Es ist durch diese Einwirkung kein H-atom durch die Acetylgruppe ersetzt worden.

Auch bei 3—4stündigem Kochen des Hydrochlorids mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erfolgte keine Acetylierung. Ebensowenig wirkte Benzoylchlorid bei 100^0 darauf benzoylierend ein.

Verhalten des Rechts-Lupanins gegen rauchende Salzsäure.

Siebert fand, dass durch Auflösen des salzsauren Salzes des Rechts-Lupanins in rauchender Salzsäure, Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoffgas und dreistündiges Erhitzen des Gemisches auf 150^0 im geschlossenen Glasrohr, sich weder Wasser abspaltete, noch sonst eine Veränderung des Lupanins hervorgerufen wurde. Dagegen erwähnt Soldaini, dass beim Erhitzen des Rechts-Lupanins der weissen Lupine unter denselben Bedingungen, wie den von Siebert angewendeten, ein Molekül Wasser sich abspaltete. Da diese beiden Rechts-Lupanine unzweifelhaft identisch sind, war es von Wichtigkeit, diesen Versuch zu wiederholen.

Ungefähr 2 g reines salzsaures Salz wurden zu diesem Zwecke in ein Glasrohr eingetragen und 10 ccm rauchende Salzsäure zugefügt.

Dann wurde trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung durch die Lösung geleitet, das Glasrohr zugeschmolzen und zunächst drei Stunden lang auf 150° und dann noch eine Viertelstunde lang auf 180° erhitzt. Diese stark saure Lösung erwies sich als völlig inaktiv. Der Verdampfungsrückstand derselben bestand aus einer farblosen, dicköligen Flüssigkeit, deren wässerige Lösung die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles schwach nach rechts ablenkte.

Das Goldsalz.

Ein Teil des Rückstandes wurde in Wasser gelöst und das Filtrat mit Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Es entstand hierdurch ein zitronengelber, käsiger Niederschlag, der schnell in glänzende Nädelchen überging. Das Salz hatte dasselbe Aussehen wie das normale Goldsalz des Rechts-Lupanins. Bei 100° getrocknet, schmolz es bei 188° unter reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,2728 g bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigend, lieferten 0,0912 g metallisches Gold.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O.\ HCl.\ AuCl^3$.
Au 33,39	. . . .	33,48.

Es ergiebt sich hieraus, dass rauchende Salzsäure kein Wasser aus dem Alkaloid abspaltet. Um dieses Resultat zu bestätigen, habe ich auch das salzsaure Salz untersucht.

Das salzsaure Salz.

Ein Teil des obigen öligen Rückstandes wurde mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei er in farblosen glänzenden Nadeln krystallisierte. Beim Trocknen bei 100° bildeten sie eine porzellanähnliche Masse. Pulverisiert und im zugeschmolzenen Capillarrohr erhitzt, fing die Substanz bei 156° zu schmelzen an, bei 162° war sie in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Das Volumen der geschmolzenen Masse nahm hierbei bedeutend ab und zu gleicher Zeit entwickelten sich kleine Gasblasen. Die Krystalle waren sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie krystallisieren viel schwerer als dies bei dem ursprünglichen Salz des Rechts-Lupanins der Fall ist.

Die Analyse lieferte:

0,1583 g verloren bei 100° 9,9% an Gewicht und lieferten 0,1258 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O <{}^{HCl}_{HCl} + 2H^2O$.
H^2O 9,9	. . . .	10,08
Cl 19,70	. . . .	19,60.

Krystallographische Untersuchung.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0{,}4161 : 1 : 0{,}2981.$$

Auftretende Formen:

$$m = \infty P\,(110);\ b = \infty P\breve{\infty}\,(010);\ c = P\breve{\infty}\,(011).$$

Habitus der Krystalle dick tafelförmig nach dem Brachypinakoid. (S. Figur 10.)

Die Messungen ergaben:

$(110):(1\bar{1}0)$ =	45° 11′	45° 11′
$(110):(010)$ =	67 24	67 24
$(011):(0\bar{1}1)$ =	33 12	33 12
$(011):(110)$ =	83 46	83 42

Die Krystalle besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoid. Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Makropinakoid. a ist erste Mittellinie. Der Axenwinkel ist sehr gross, die Axenaustritte liegen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Doppelbrechung ist positiv.

Die freie Base.

Der Rest jener Krystalle wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung heiss gesättigte Natriumkarbonatlösung, wie früher bei der Darstellung der freien Base beschrieben wurde, hinzugefügt. Beim Stehen schied sich zunächst eine braune, ölige Flüssigkeit aus, die auf der Oberfläche schwamm, jedoch nach 24 Stunden völlig krystallinisch erstarrte. Durch Absaugen und Pressen zwischen Thonplatten erhielt ich weisse, glänzende Nadeln, die aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Krystalle waren in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich. Die getrocknete Substanz schmolz bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen des Rechts-Lupanins in Lösung wurde durch Zusatz eines gleichen Volumen rauchender Salzsäure beträchtlich beeinflusst. Dieses Gemisch lenkt die Schwingungsebene um das Doppelte weniger ab, als dies die ursprüngliche, nur wässerige Lösung vermag. Bei zweistündigem Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 80° wurde das Drehungsvermögen weiter gemindert, um bei zweistündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° ganz zu verschwinden.

Verhalten des Rechts-Lupanins gegen 25% Salzsäure. Das salzsaure Salz.

Ich studierte ferner die Einwirkung von 25%iger Salzsäure auf das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins, um zu sehen, ob auch bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Salzsäure angelagert würde. Zu

diesem Zweck wurde ca. 1 g salzsaures Salz in 25%iger HCl gelöst, die Lösung im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Wochen krystallisierten schöne, farblose Nadeln aus, die in Wasser, Chloroform und Alkohol leicht löslich waren; sie krystallisieren viel schwerer als das ursprüngliche normale Salz. Abgesaugt, gut gepresst und im Exsiccator getrocknet, schmolzen sie zum Teil bei 154°, völlig bei 161°—162° zu einer farblosen Flüssigkeit, unter gleichzeitiger Entwicklung kleiner Gasblasen. Bei 100° getrocknet, nahm das Salz ein porzellanartiges Aussehen an. Die wässerige Lösung war rechtsdrehend.

Chlor-Bestimmung.

0,1138 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 9,8 % an Gewicht und lieferten 0,1138 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O \langle {}^{HCl}_{HCl} + 2H^2O$.
H^2O	9,8	10,08
Cl	19,65	19,60.

Das Goldsalz.

Das Goldsalz obigen Hydrochlorids wurde in der Weise dargestellt, dass ca. 1 g desselben in verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt wurde. Es schied sich ein zitronengelber, scheinbar amorpher Niederschlag aus, welcher bei Seite gestellt in schönen glänzenden Nadeln krystallisierte. Diese waren in heissem Wasser und Alkohol von 60% ziemlich schwer löslich. Abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 189° unter Zersetzung und reichlicher Gasentwicklung.

Die Analyse ergab:

0,1758 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0586 g metallisches Gold.

Gefunden:		Berechnet für: $C^{15}H^{24}N^2O$. HCl. $AuCl^3$.
Au	33,33	33,48.

Behandlung des Rechts-Lupanins mit Brom in alkoholischer Lösung.

Einwirkung von Brom auf das salzsaure Rechts-Lupanin.

Ca. 5,0 reinen salzsauren Salzes wurden in wenig 95%igem Alkohol gelöst und wurde alsdann zu der Lösung in kleinen Quantitäten, allmählich starke alkoholische, vorher abgekühlte Bromlösung so

lauge hinzugefügt, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt war. Dabei entstand ein orangegelber Niederschlag, der aus feinen Nädelchen bestand. Nach dem Stehen über Nacht war die Oberfläche des Niederschlags mit grossen, dunkelroten, glänzenden Krystallen bedeckt. Die Mutterlauge wurde in eine reichliche Menge Wasser gegossen, wodurch sich noch eine verhältnismässig grosse Menge von Krystallen, die mit den oben beschriebenen anscheinend identisch waren, ausschieden. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Ein Teil der Substanz wurde gepulvert und kurze Zeit im Exsiccator aufbewahrt.

Zur Bestimmung des angelagerten Broms wurden 0,3572 g in Kaliumjodidlösung eingetragen, die Mischung 24 Stunden bei Seite gestellt und das Gemisch schliesslich mit $^1/_{10}$ N Natriumthiosulfatlösung titriert; es wurden verbraucht 12,5 ccm, entsprechend ca. 0,100 g Brom.

Gefunden:	Berechnet für: $C^8H^{15}NO. HBr. Br.$
Br 28,00	26,4

Das so erhaltene Perbromid wurde behufs Ueberführung in das entsprechende Hydrobromid in 95%igem Alkohol aufgelöst und die entstandene dunkelrote Flüssigkeit unter Ersatz des verdunstenden Alkohols gekocht, bis sie vollkommen farblos geworden war. Beim Abkühlen schieden sich feine Nädelchen ab, die vorläufig als α-Krystalle bezeichnet sein mögen. Durch Pressen zwischen Thonplatten und Umkrystallisieren aus 95%igem Alkohol wurden sie ganz weiss und seidenglänzend erhalten. Ihre wässerige und alkoholische Lösung erwies sich als linksdrehend. Pulverisiert und bei 100° getrocknet, wurden sie bei 200° braun und schmolzen plötzlich bei 223—224° unter reichlicher Gasentwickelung und Aufblähen.

a. Brombestimmung durch direkte Fällung mit Silbernitrat:

0,1578 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,1323 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für: $C^8H^{15}NO. HBr.$
Br 35,88	36,00.

b. Brombestimmung nach Carius:

0,1098 g lieferten 0,0923 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für: $C^8H^{15}NO. HBr.$
Br 35,88	36,00.

Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsaure Rechts-Lupanin.

Zum Vergleich mit obigem Reaktionsprodukte behandelte ich das bromwasserstoffsaure Salz des Rechts-Lupanins mit Brom, wie oben beschrieben, und erhielt hierbei ebenfalls einen orangeroten Niederschlag, der dem Perbromid, welches aus dem salzsauren Salz entstanden war, durchaus glich. Nach dem Lösen dieses Perbromids in Alkohol und Kochen, bis die Lösung farblos geworden war, bildete sich beim Abkühlen ein weisser krystallinischer Niederschlag. Derselbe verhielt sich in jeder Beziehung wie die Verbindung, die nach obigen Angaben aus dem salzsauren Salz unter den gleichen Bedingungen gewonnen worden war. Gepulvert schmolz die Substanz bei 224° unter reichlicher Gasentwickelung.

Die Analyse ergab:

I. 0,2037 g getrockneter Substanz mit Bleichromat und reduzierter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,1316 g Wasser und 0,3284 g CO^2.

II. 0,1098 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0922 g AgBr.

Gefunden:			Berechnet für: $C^8H^{15}NO. HBr$.
I.	C	43,24	43,24
	H	7,16	7,20
	Br	35,38	36,03
II.	C	43,24	43,14
	H	7,26	7,20.

Das α-Goldsalz.

ca. 0,5 g obigen Hydrobromids wurden behufs weiterer Charakterisierung mit überschüssigem feuchtem AgCl umgesetzt, das gebildete Hydrochlorid abfiltriert und das Filtrat mit Goldchlorid im Ueberschuss versetzt. Hierbei schied sich ein schwach gelblicher, käsiger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen vollständig löste. Beim Erkalten krystallisierten citronengelbe, lockere Nadeln aus, die in kaltem Wasser und 60%igem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich waren. Abgesaugt, gepresst und bei 100° getrocknet, schmolzen sie bei 193° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit, unter Zersetzung und mässiger Gasentwickelung.

Die Analyse ergab:

0,1454 g zeigten bei 100° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,0580 g metallisches Gold.

Gefunden:		Berechnet für: $C^8H^{15}NO. HCl. AuCl^3$.
Au	39,83	40,08.

Das α-Platinsalz.

Ich stellte es in der Weise dar, dass ich ca. 0,3 g der Krystalle des bromwasserstoffsauren Salzes in wenig Wasser löste, die Lösung kräftig mit überschüssigem, feuchtem Silberchlorid schüttelte, das Filtrat mit Salzsäure ansäuerte und mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzte. Bei dem Zusatz von Platinchlorid trat keine Trübung ein. Auf dem Wasserbade bis zum Krystallisieren eingedampft und bei Seite gestellt, schieden sich sofort schwach rötlich-gelbe Krystalle aus, die sich sehr leicht in der Mutterlauge bewegen liessen. Dieselben sind in heissem Wasser und 60%igem Alkohol leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 100° färben sie sich bei weiterem Erhitzen allmählich braun, um bei 225° ganz schwarz zu werden, ohne jedoch zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2186 g verloren bei 110°—115° 0,0082 g an Gewicht und lieferten 0,0594 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[C^8H^{15}NO.\ HCl.]^2\ PtCl^4 + 1^1/_2 H^2O$.
H^2O 3,74	3,75
Pt 28,22	28,15.

Prüfung der Verbindung $C^8H^{15}NO$ auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe.

Um zu bestimmen, ob das Sauerstoffatom obiger Verbindung in der Form eines Hydroxyls vorhanden sei, stellte ich das reine salzsaure Salz derselben dar, indem ich ihr bromwasserstoffsaures Salz ($C^8H^{15}NO.\ HBr$) mit überschüssigem AgCl bei 100° versetzte, und das Filtrat eindampfte, wobei ein farbloser, öliger Rückstand erhalten wurde, der beim Stehen im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure nicht krystallisierte. ca. 5 g dieses Rückstandes wurden in eine mit Kühlapparat versehene Flasche eingetragen und 3 Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit überschüssigem Acetylchlorid erhitzt. Die Substanz löste sich teilweise beim Zufügen des Acetylchlorids, schied sich aber schnell wieder in Form eines grauen amorphen Niederschlages ab, der sich in der kochenden Flüssigkeit nicht löste. Der Rückstand wurde alsdann dekantiert, und der Ueberschuss an Acetylchlorid verdampft. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, dickölige Flüssigkeit, die über Aetzkalk und Schwefelsäure im Exsiccator nicht krystallisierte. Zur Charakterisierung dieses Reaktionsproduktes wurde dasselbe in das Gold- und Platinsalz übergeführt.

Das Goldsalz.

Das Goldsalz wurde auf die Weise dargestellt, dass ca. 1 g des obigen farblosen Rückstandes in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dem Filtrate Goldchlorid im Ueberschuss zugefügt wurde. Hierbei entstand ein käsiger, hellgelber Niederschlag, der aus Wasser oder 60%igem Alkohol nur sehr schwer krystallisierte. Das Salz wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die trockene, hellorangegelbe amorphe Substanz war leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol, noch leichter beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Erhitzen derselben auf 100° wurde sie rot unter Volumverminderung und schmolz bei 155° unter Zersetzung und schwacher Gasentwicklung. Bei 160° war die Substanz vollkommen schwarz.

Die Analyse lieferte:

0,1310 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0488 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C^8H^{14}(C^2H^3O).\ NO.\ HCl.\ AuCl^3$.
Au 37,25	37,66.

Das Platinsalz.

Zur Darstellung des Platinsalzes wurde ca. 1 g des Rückstandes, der bei der Behandlung des salzsauren Salzes ($C^8H^{15}NO.\ HCl$) mit Acetylchlorid verblieben war, in verdünnter Salzsäure gelöst und $PtCl^4$ im Ueberschuss hinzugefügt. Es entstand kein Niederschlag. Erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator schied sich das Platinsalz von der Farbe des Bleichromats in Krystallagregaten ab. Nach dem Trocknen bei 100° wurden diese bei 180° zimmtbraun, fingen bei 200° an sich zu schwärzen, und waren bei 215° vollkommen schwarz, ohne zu schmelzen oder Gas zu entwickeln.

Die Analyse ergab:

0,1667 g verloren bei 105° 0,0153 g an Gewicht und lieferten 0,0378 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $(C^8H^{15}.\ C^2H^3O.\ NO.\ HCl)^2PtCl^4 + 4^1/_2H^2O$.
H^2O 9,18	9,34
Pt 25,00	25,10.

Aus den Resultaten, welche die Analyse des Gold- und Platinsalzes lieferten, ergiebt sich, dass bei der Behandlung der Verbindung $C^8H^{15}NO\,HCl$ mit Acetylchlorid eine Substitution stattfand, indem als neuer Körper $C^8H^{15}(C^2H^3O)\,NO.\ HCl$ gebildet wurde, dass daher das Sauerstoffatom der Verbindung $C^8H^{15}NO$ sich als Hydroxyl darin befindet.

Untersuchung der Mutterlauge der α-Krystalle.

1. Die Mutterlauge, die durch Abfiltrieren des Perbromids der α-Krystalle gewonnen war, wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt. Als sie sehr konzentriert wurde, stiess sie weisse Dämpfe von HBr aus und färbte sich etwas bräunlich. Ein Teil dieses sirupdicken Rückstandes wurde mit frisch ausgeglühter Tierkohle behandelt, die Mischung filtriert und zu einem kleinen Volumen eingedampft. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich jedoch nur wenig gut ausgebildete Krystalle aus.

Eine kleine Menge dieses Rückstandes wurde daher mit AgCl im Ueberschuss behandelt, zum Filtrat $PtCl^4$ im Ueberschuss zugefügt und eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator bildeten sich kleine, warzenförmige, halbdurchscheinende Krystallgruppen, die fest an dem Glase hingen. Gepulvert und bei 100° getrocknet, zeigte das Salz keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es wurde beim Erhitzen bis auf 200° allmählich braun, bei 220° vollständig schwarz, aber ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,3256 g verloren bei 105° 0,0268 g an Gewicht und lieferten 0,0876 Pt.

II. 0,2670 g mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,0912 g H^2O und 0,2560 g CO^2.

	Gefunden:	Berechnet für: $(C^7H^{11}NO.HCl)^2PtCl^4 + 3\frac{1}{2}H^2O$.
H^2O	8,56	8,23
Pt	29,52	29,31
H	3,78	3,63
C	25,56	25,46.

Prüfung der Verbindung $C^7H^{11}NO$ auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe.

Zu diesem Zweck behandelte ich das salzsaure Salz obiger Verbindung mit Acetylchlorid. Sogleich beim Zufügen des Acetylchlorids entstand ein weisser Niederschlag, der sich in der kochenden Flüssigkeit nicht wieder löste. Der Ueberschuss des Acetylchlorids wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb ein farbloser, dicköliger Rückstand, der in Wasser und Alkohol leicht löslich war. Im Exsiccator krystallisierte er nicht.

Das Platinsalz. Das Platinsalz wurde durch Lösung eines Teils jenes Rückstandes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von $PtCl^4$ im Ueberschuss dargestellt. Nach mehrtägigem Stehen im Ex-

siccator bildeten sich feine, sternförmige blassrote, durchscheinende Krystallgruppen. Bei 100° getrocknet wurden die Krystalle beim Erwärmen auf 180° allmählich braun, bei 200° waren sie dunkelbraun, bei 205° schmolz die Oberfläche etwas, ohne Gas zu entwickeln.

Die Analyse ergab:

I. 0,1830 g verloren bei 105° 0,017 g an Gewicht und lieferten 0,0438 g Pt.

II. 0,240 g mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,0661 g H^2O und 0,2560 g CO^2.

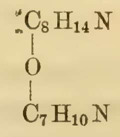
	Gefunden:	Berechnet für: $[C^7H^{10}.C^2H^3O.NO.HCl]^2PtCl^4 + 4\frac{1}{2}H^2O$.
H^2O	9,28	9,50
H	2,96	2,75
C	29,08	29,03
Pt	26,38	26,18.

Aus obigen Resultaten ergiebt sich, dass auch hier Substitution eines H-Atoms durch Acetyl (C^2H^3O) stattgefunden hat, dass somit das in jener Verbindung enthaltene O-Atom ebenfalls in Gestalt einer Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins lässt sich somit in alkoholischer Lösung durch Brom, unter Aufnahme von Wasser, in zwei neue Basen:

$$C_8H_{15}NO, \text{ und}$$
$$C_7H_{11}NO$$

zerlegen. Da letztere Basen je eine Hydroxylgruppe enthalten, so dürfte die Formel des Lupanins zunächst in



aufzulösen sein.



Spezifisch wirkendes Heilmittel gegen Lungentuberkulose wird bereits in verschiedenen Kliniken und grösseren Heilanstalten (Görbersdorf, Honnef, Davos, Meran etc.) und von einer grossen Anzahl von Privatärzten angewandt und liegen sehr günstige Berichte über erzielte Erfolge vor.

Verpackung in Fläschchen mit aufgedruckter Gebrauchsanweisung à 100 und 50 Tabletten.

Verkaufspreis: Mk. 1,50 Mk. 2,50
Bezugspreis: „ 3,50 „ 2,00.

Niederlagen in **Berlin:** G. T. P. Richter, Köpnickerstr. 21, Dr. Rob. Groppler, Königin-Augustastr. 50, **Bremen:** Jul. Bergmann, **Breslau:** F. Reichelt (für Schlesien und Posen), **Darmstadt:** Friedr. Schäfer. **Dresden:** Gebr. Stresemann (Mohren-Apotheke), **Elberfeld:** Richard Jacobi (für Rheinland und Westfalen), **Frankfurt a. M.:** J. M. Andreae. **Hamburg:** Wortmann & Möller, **Hannover:** Rump & Lehners. **Leipzig:** C. Berndt & Co., Emil Loewe (Kurprinz-Apotheke), **Lübeck:** Max Jenne, **Nürnberg:** Handelsgesellschaft Noris, Zahn & Co., **Strassburg i. Els.:** Henn & Kittler, **St. Gallen:** C. Fr. Hausmann (für die Schweiz), **Wien:** G. & R. Fritz. [8



5 Pfg.

Brauselimonade-Bonbons

rund und **viereckig** in bekannter haltbarer Ia. Qualität. Elegante, neutrale Verpackung, liefert billigst die Fabrik von

Ad. Huber Nchf., G. Heinz,
Magdeburg.

Für Grossisten Reisemuster gratis.

Verlag v. B. F. Voigt in Weimar.

Die natürlichen u. künstlichen

Mineralwässer.

Ein Handbuch enthaltend eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Kapitel der Mineralquellenlehre und Darlegung der Prinzipien der Herstellung künstlicher Mineralwässer, insbesondere der

Nachbildung nat. Mineralwässer

von

Dr. phil. A. Goldberg,
Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Mit 66 Abbildungen. [7
Geh. 6 Mark.
Vorrätig in allen Buchhandlungen.

Neu erschienen und durch jede Buchhandlung zu beziehen:

Die Mineraltrinkquellen Deutschlands.

Nach den neuesten Analysen verglichen und zusammengestellt von Dr. **Rud. Rosemann,** ehemal. Assistenten am pharmakol. Institut Greifswald. Mit einer Vorbemerkung von Prof. Dr. **Hugo Schulz,** Direktor d. pharmakol. Instit. Greifswald.

Preis Mk. 7,20. 182 Seiten Tabellen. [9

Das Buch enthält genaue Analysen der Quellen von 150 Bädern sowie Tabellen, in denen die Quellen nach ihren Einzelbestandteilen geordnet sind und bietet zum ersten Male eine nach den Jonen geordnete, vergleichende Übersicht der meisten deutschen und einigen ausländ. Trinkquellen.

Greifswald. Verlag von Julius Abel.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

Band 235. Heft 4.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.

Ausgegeben den 19. Juni 1897.

INHALT.

Seite

B. Grützner, Ueber die quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure 241
L. Lewin, Ueber spektroskopische Blutuntersuchung 245
P. Nottberg, Experimental-Untersuchungen über die Bildung der Harzgallen und verwandter Gebilde bei unseren Abietineen 256
L. Berend, Ueber das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine 262
W. Tucholka, Ueber die Bisabol-Myrrha 289
K. Gorter, Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria 301

Eingegangene Beiträge.

K. Gorter, Baptisin, Baptigenin und Baptitoxin (Cytisin).
J. J. L. van Rijn, Ueber das Carpaïn.
H. Pommerehne, Ueber die elektrolytische Spaltung des Coffeïns.
A. Soldaini, Ueber das Lupanin der weissen Lupine.
C. Gerhard, Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine.
— Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine.

(Geschlossen den 11. VI. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure.

Von B. Grützner.

(Eingegangen den 30. III. 1897.)

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrite bezw. der freien salpetrigen Säure lässt sich das Verhalten dieser Säure gegen Chlorsäure[1]) mit Vorteil benutzen. Setzt man zu einer verdünnten Auflösung eines Nitrits (z. B. Kaliumnitrit) in Wasser Kaliumchlorat und Silberlösung, so erfolgt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure alsbald eine Fällung von Silberchlorid, indem die Chlorsäure durch salpetrige Säure im Sinne der Gleichung

$$3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$$

reduziert wird zu Chlorwasserstoffsäure, die sich nun mit Silberlösung umsetzt zu Chlorsilber. Der Prozess verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten quantitativ.

Zur maſsanalytischen Bestimmung der Nitrite verfährt man folgendermassen: 0,1—0,2 g des Nitrits wird in annähernd 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einer Glasstöpselflasche (Liter-Flasche) mit einer überschüssigen Menge chloridfreiem Kaliumchlorat (ca. 0,5 g) und einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ N. Silberlösung (25—50 ccm) versetzt und darauf mit Salpetersäure stark angesäuert. Das Gemisch bleibt einige Minuten in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf der Ueberschuss der nicht gebundenen Silberlösung mit $^1/_{10}$ N. Kochsalzlösung oder nach der Volhard'schen Methode mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammonlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator zurückgemessen wird. Die Menge des Nitrits berechnet sich aus der gebundenen Menge Silberlösung, deren Titer sich aus folgenden Gleichungen ergiebt.

$$3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$$
$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

$3\,HNO_2$ = 10000 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung; 1 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$-Lösung = 0,0141 g HNO_2 = 0,0114 g N_2O_3 = 0,0255 g KNO_2 = 0,0207 g $NaNO_2$ etc.

[1]) Vgl. Toussaint, Ann. d. Pharm. 1866, p. 115.

Um mich von der Brauchbarkeit bezw. Genauigkeit der Methode zu überzeugen, verwendete ich reines, krystallisiertes Silbernitrit zur Analyse, das durch Bestimmung des Silbergehaltes auf Reinheit geprüft wurde. Gefunden: 70,06 % Ag, berechnet 70,12 % Ag.

0,2637 g $AgNO_2$ wurden in einer Glasstöpselflasche unter Erwärmen im Wasserbade in ungefähr 500 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumchlorat versetzt und mit Salpetersäure stark angesäuert. Zusatz von $^1/_{10}$ N. Silberlösung ist hier nicht nötig, da das Silbernitrit mehr Silber enthält als zur Bindung der durch die Reduktion der Chlorsäure entstandenen Chlorwasserstoffsäure nötig ist. Durch 3 Mol. $AgNO_2$ entsteht 1 Mol. HCl oder 1 Mol. AgCl, während die zweite und dritte Molekel $AgNO_2$ als Nitrat in Lösung gehen und durch Kochsalz-Lösung oder Rhodan-Lösung zurückzutitrieren sind. Es entsprechen 2 Mol. NaCl oder 20000 ccm $^1/_{10}$ N. Kochsalzlösung = 2 $AgNO_3$ oder auf Silbernitrit bezogen = 3 $AgNO_2$ (462 g). 1 ccm $^1/_{10}$ N. NaCl-Lösung bezw. $^1/_{10}$ N. $CNS \cdot NH_4$-Lösung entspricht 0,0231 g $AgNO_2$. Für 0,2637 g $AgNO_2$ wurden zum Titrieren des gelösten Silbernitrates gebraucht 11,4 ccm $^1/_{10}$ N.-Rhodanammon-Lösung. Hiernach wurde gefunden 0,26334 g $AgNO_2$.

Bei dieser Analyse wurde zur Kontrolle der mafsanalytischen Bestimmung das abgeschiedene Chlorsilber abfiltriert und zur Wägung gebracht, im Filtrat das gelöste Silbernitrat titriert.

$$3\,AgNO_2 : AgCl = 0{,}2637\text{ g} : x \quad x = 0{,}0819\text{ g AgCl, berechnet;}$$
gefunden: 0,0828 g AgCl.

Die angegebene Methode liefert also genaue Resultate, ist in sehr kurzer Zeit ausgeführt und benötigt keiner neuen Mafsflüssigkeiten, sondern nur der in jedem Laboratorium vorhandenen Lösungen des Silbers und des Kochsalzes bezw. der Rhodanammonlösung. Auch kann die mafsanalytische Bestimmung in ein und derselben Analyse durch Gewichtsanalyse kontrolliert werden.

Sollte das zu untersuchende Nitrit chlorhaltig sein, so muss in einer zweiten Probe eine direkte Titration mit Silberlösung vorgenommen werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N. Silberlösung sind dann von der bei der Nitrit-Bestimmung gefundenen in Abzug zu bringen.

Bestimmung von Natriumnitrit.

Das Präparat enthielt nur so geringe Mengen von Chlorid, dass sie bei der Analyse vernachlässigt werden konnten.

100 ccm einer Lösung von 1,0786 g ad 1000 ccm wurden mit 25 ccm $^1/_{10}$ Norm. Silberlösung und annähernd 0,5 g Kaliumchlorat versetzt, mit Wasser noch verdünnt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Verlauf von ungefähr 10 Minuten der Ueberschuss der Silberlösung mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung zurücktitriert, ohne erst vorher das Chlorsilber abzufiltrieren. Verbraucht wurden 19,95 ccm, mithin waren

5,05 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung gebunden worden. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0207 g $NaNO_2$. Gefunden 0,10453 g $NaNO_2$ in 0,10786 g = 96,91 %.

Ein zweiter Versuch mit derselben Lösung von Natriumnitrit ergab genau dasselbe Resultat. Verbraucht: 19,95 ccm $^1/_{10}$ N. $CN \cdot SNH_4$ - Lösung.

Bestimmung der salpetrigen Säure in der rauchenden Salpetersäure.

Die rote, rauchende Salpetersäure besteht aus einer Lösung von Untersalpetersäure (N_2O_4) in starker Salpetersäure. Wenn hier von einer Bestimmung der salpetrigen Säure in der rauchenden Salpetersäure gesprochen wird, so ist das dahin zu verstehen, dass die aus Stickstofftetroxyd durch Zersetzung mit Wasser entstandene salpetrige Säure zur Bestimmung gelangt. Es ist keineswegs gleichgiltig, wie die Verdünnung der rauchenden Salpetersäure mit Wasser vorgenommen wird. Entsteht durch das Mischen mit Wasser selbst nur geringe Erwärmung, so entwickelt sich reichlich Stickoxyd, während beim Eingiessen der Säure in sehr viel etwas bewegtes kaltes Wasser fast gar kein Geruch nach Stickoxyd wahrzunehmen ist. Die Zersetzung des Stickstofftetroxyds erfolgt dann nach der Gleichung

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Die untersuchte rauchende, rote Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 enthielt nur so geringe Mengen Chlor, dass dies ausser acht gelassen werden konnte. 5 ccm der Säure (7.60 g) wurden in dünnem Strahl in annähernd $^3/_4$ Liter destilliertes Wasser, welches in sanfter kreisender Bewegung gehalten wurde, zufliessen gelassen und zwar so, dass die Ausflussöffnung der Pipette sich dicht über dem Niveau des Wassers befand. Letzterem waren vorher 50 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung und annähernd 1,0 g Kaliumchlorat zugesetzt worden. Das Gemisch wurde in geschlossener Glasstöpselflasche unter zweitweiligem Umschütteln 10—15 Minuten sich selbst überlassen, dann mit Eisenalaun versetzt und mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung der Ueberschuss der Silberlösung zurückgemessen. Es wurden verbraucht: 40,5, 40,7, 40,5 und 40,6 ccm Rhodanammon-Lösung, im Mittel 40,57 ccm. Zieht man diese von den zugesetzten 50 ccm Silberlösung ab, so ergiebt sich, dass 9,43 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung zur Bildung von Silberchlorid verbraucht wurden. Die Gehaltsberechnung der rauchenden Salpetersäure auf Untersalpetersäure (N_2O_4) ergiebt sich aus folgenden Gleichungen.

$$3\,N_2O_4 + 3\,H_2O = 3\,HNO_3 + 3\,HNO_2$$
$$3\,HNO_2 + HClO_3 + AgNO_3 = 4\,HNO_3 + AgCl.$$

3 Mol. N_2O_4 entsprechen hiernach 1 Mol. $AgNO_3$ oder 10000 ccm einer $^1/_{10}$ N. Lösung. 1 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$-Lösung = 0,0276 g N_2O_4 9,43 ccm = 0,26026 g N_2O_4 oder 3,42 % N_2O_4.

Bei den folgenden Bestimmungen der rauchenden Salpetersäure wurde erst eine Verdünnung der Säure im Verhältnis 1 : 10 hergestellt und von dieser Verdünnung zur Titration verwendet. 50 ccm dieser Lösung oder 7.6 g Säure mit annähernd 3/4 Liter destilliertem Wasser, welches 1 g $KClO_3$ und 50 ccm 1/10 N. Silberlösung enthielt, verdünnt, brauchten zum Zurücktitrieren 42.4 ccm 1/10 N. Rhodanammon-Lösung bezw. 43.6 ccm bei einem zweiten Versuch mit einer neuen Verdünnung. Es entspricht dies einem Prozentgehalt von 2.76 bezw. 2.32 N_2O_4 in derselben Säure, die vorher 3,42 % ergeben hatte. Durch die Verdünnung der rauchenden Salpetersäure zunächst mit wenig Wasser war augenscheinlich eine nicht unbeträchtliche Zerlegung des Stickstofftetroxyds in Salpetersäure und Stickoxyd eingetreten. Zur Erreichung von Analysenzahlen, die den thatsächlichen Verhältnissen möglichst nahe kommen, ist es erforderlich, die zu titrierende Menge Säure in einer Pipette abzumessen und alsbald in viel, etwas bewegtes, kaltes Wasser einfliessen zu lassen, gleichviel ob man oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat-Lösung oder nach der hier angegebenen Methode die Bestimmung ausführen will.

Jodometrische Bestimmung der Nitrite.

Die bekannte, sehr empfindliche Reaktion der Nitrite, aus Jodkalium bei Gegenwart freier Säure Jod abzuspalten, verläuft nach der Gleichung $2HNO_2 + 2KJ = 2KOH + 2NO + 2J$.

Ich versuchte durch mafsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mittels Natriumthiosulfat den Nitrit-Gehalt festzustellen, bin jedoch zu dem Resultat gekommen, dass diese Umsetzung wohl einen äusserst scharfen qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure ermöglicht, aber nicht zur quantitativen Bestimmung verwendbar ist. Von ungemein störender Wirkung ist das sich entwickelnde Stickoxyd, welches sich sofort bei Luftzutritt höher oxydiert und dann weitere Mengen Jod aus Jodkalium abspaltet, so dass selbst bei schnellstem Arbeiten im vorher verschlossen gehaltenem Gefäss stets ein zu hohes Resultat erhalten wird. Es fällt um so höher aus, je grösser der Zeitraum war, der zwischen dem Säurezusatz und dem Titrieren liegt.

0,11268 g Natriumnitrit wurden in 500 ccm Wasser gelöst, mit Jodkaliumlösung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Titration des ausgeschiedenen Jods erfolgte sofort. Nach Verbrauch von 22 ccm 1/10 N.-Jod-Lösung trat Entfärbung der nach Zusatz von Stärkelösung entstandenen Blaufärbung ein, jedoch schon beim Umschwenken der Flüssigkeit bildeten sich, von der Oberfläche

ausgehend, blaue Wolken, die bald die ganze Flüssigkeit tief bläuten. Nach Entfärbung mit Natriumthiosulfat-Lösung wiederholte sich der Vorgang immer wieder von neuem, so dass es unmöglich ist, eine Endreaktion mit Genauigkeit festzustellen. Die verbrauchten 22 ccm Thiosulfat-Lösung als Grenze angenommen, entsprechen bereits 0.1518 g Natriumnitrit in 0.11268 g Untersuchungssubstanz. Noch grösser wird der Fehler, wenn man einige Zeit verstreichen lässt bis zur Titration des Jods. Es wurden nach viertelstündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Anwendung der gleichen Menge Natriumnitrit, wie bei dem vorhergehenden Versuch (0.11268 g) bereits 26 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Lösung bis zur ersten vorübergehenden Entfärbung gebraucht. Es entspricht dies einem Gehalt von 0,1794 g Natriumnitrit und 0,11268 g des nach anderer Bestimmung als 96,91 prozentig gefundenen Präparates.

Die spektroskopische Blutuntersuchung.[1])

Von Prof. Dr. L. Lewin in Berlin.

(Eingegangen den 2. IV. 1897.)

Für klinisch-diagnostische und gerichtlich-chemische Untersuchungen tritt oft genug das Bedürfnis zu Tage, gut gezeichnete Vergleichsspektren von Blut zu besitzen. Von nur ganz vereinzelten der bisherigen Darstellungen lässt sich sagen, dass sie diesem Bedürfnisse gerecht werden. Mehrfach musste in Kritiken neuer Werke, denen eine solche Tafel über Blutspektra beigegeben war, tadelnd bemerkt werden, dass einzelne Spektra so gezeichnet waren, dass unschwer der Schluss gezogen werden konnte, der Verfasser habe entweder dieselben nie selbst gesehen, oder er habe sie stets falsch gedeutet, wenn er sie so gesehen, wie er sie wiedergab.

Schwerer noch als die Fehler, die ein solcher Autor, z. B. als gerichtlicher Gutachter, begehen kann, fällt die Irreführung aller derer ins Gewicht, die sich auf solche Darstellungen stützen. Und unter Umständen kann es sich hierbei um sehr folgenschwere Ergebnisse handeln!

---

1) Hierzu eine Tafel.

Vielleicht ist deswegen die beiliegende Tafel willkommen, die ich für mein soeben in neuer Auflage erschienenes Lehrbuch der Toxikologie[1]) nach der Natur gezeichnet und für diese Besprechung noch erweitert habe, und auf der sich die am häufigsten zur Beachtung kommenden Blutspektren finden.

Die folgenden kurzen Bemerkungen sollen als Erläuterung derselben und zugleich als eine allgemeine Anweisung für diejenigen Blutuntersuchungen überhaupt dienen, die dem Praktiker vorkommen.

A. Allgemeine Methodik.

1. Für die meisten Untersuchungen reicht das Browningsche Taschenspektroskop aus. Bequem ist es, hinter dem Spalt einen Ring und an diesem aufragend eine federnde Klemme so befestigen zu lassen, dass Gläser verschiedener Weite ein- und vor den Spalt geschoben werden können (Fig. 36). Die Drehung der Spaltplatte wird dadurch nicht behindert.

Für die exakte Lagebestimmung von Absorptionslinien ist ein Apparat mit Skala erforderlich, im allgemeinen aber entbehrlich.

2. Für gewöhnlich können als Blutbehältnisse Reagiergläser von ca. 2 cm Durchmesser benutzt werden. Handelt es sich nur um Spuren von Blut oder Hämoglobinderivaten, z. B. in einem Harn, so ist die Dicke der Schicht zu vergrössern. Jede


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

Flasche mit planparallelen Wänden kann hierfür dienen (Fig. 37 u. 38). Hat man nichts anderes, so erfüllen auch kleine Pillengläser, resp.

[1]) Wien, bei Urban & Schwarzenberg, 1897.

Eau-de-Cologne-Flaschen, die vier, resp. zwei solche Wände besitzen, den Zweck.

3. Jede Blutuntersuchung hat zuerst in so dicker Schicht zu geschehen, dass nur Rot und Orange durchgelassen werden. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, alle Blutderivate, welche Absorptionsstreifen in diesem Teile des Spektrums besitzen, zu erkennen. Würde man das Blut alsbald so verdünnen, dass das ganze Spektrum bis zum Blau sichtbar wird, so könnte selbst von dem Geübten leicht eine schwache Absorption in jenem Teile übersehen werden. Erst wenn die An- oder Abwesenheit einer Absorption im roten Teile des Spektrums festgestellt ist, kann die Blutprobe so verdünnt werden, dass die Blutlinien im Gelbgrün erscheinen.

4. Auf die Spaltbreite ist bei jeder Blutuntersuchung, besonders aber da, wo es sich um Absorptionslinien im roten Teil des Spektrums handelt, sorgfältig zu achten. In der Regel soll anfangs bei einer Spaltbreite untersucht werden, die gerade das Erkennen von einzelnen Teilen oder des ganzen Spektrums gestattet. Es kann leicht gezeigt werden, dass eine schwache Absorption, z. B. die des Sulfhämoglobins, im Rot durch den Eintritt von viel Licht bei weitem Spalt überhaupt nicht erkannt werden kann, bei sehr engem Spalt dagegen scharf hervortritt.

5. Die Einstellung der Absorptionsspektra durch das Fernrohr hat möglichst scharf zu geschehen. Es empfiehlt sich dies ohne Brille oder Pincenez zu bewerkstelligen.

6. Als Reduktionsmittel für Blut benutzt man am zweckmässigsten gelb gewordenes, altes Schwefelammonium. Von dem dadurch entstehenden Absorptionsstreifen des Sulfhämoglobins (7 der Tafel) kann man leicht abstrahieren. Anstatt Schwefelammonium ist auch Zinnoxydulsalz mit Weinsäure und Ammoniak verwendbar.

B. Die Blutspektra.

Wie wertvoll nicht nur die Diagnose von unverändertem Blut, sondern auch von Blutderivaten für gewisse krankhafte Zustände des menschlichen Organismus ist, bedarf keiner weiteren Begründung. Je mehr die Untersuchungsmethode Gemeingut der Kliniker werden wird, desto mehr werden sich auch noch neue Aufschlüsse über Blutveränderungen, besonders bei Infektions- und Stoffwechselkrankheiten gewinnen lassen, und desto leichter wird es auch dem Chemiker gelingen, z. B. in Se- und Exkreten Blut nachzuweisen, wenn alle anderen Methoden versagen. Braucht doch nur daran erinnert zu werden, dass es Harne giebt, die weder makroskopisch noch mikroskopisch den Ver-

dacht aufkommen lassen, dass sie Blut enthalten, und bei denen es leicht gelingt, einen Hämatingehalt zu erkennen, wenn man zu ihnen nur Schwefelammonium hinzufügt, um dadurch das Spektrum des Hämochromogens zu erzeugen!

Die forensische Medizin kann der bisher auf diesem Gebiete gemachten Feststellungen gar nicht entraten, da sie oft eine Diagnose gestatten, wo auf anderem Wege nur schwer, oder überhaupt nicht eine solche gestellt werden kann.

1. Kohlenoxydhämoglobin.

Für die Beurteilung der Wertigkeit eines erhaltenen spektroskopischen Resultats ist nicht nur dieses selbst, sondern auch die demselben beizulegende richtige Deutung notwendig. Mag man darüber streiten, ob grob sinnlich, oder mit Hilfe physikalischer Apparate erkennbare Blutveränderungen an sich die Ursache von menschlicher Erkrankung oder Vergiftung darstellen können, mögen diejenigen, die dies leugnen, immerhin Frösche entbluten und nachweisen, dass solche „Salzfrösche" trotzdem noch durch Blutgifte vergiftet werden — das Blut ist eben ein „eigentümlicher Saft", er ist der Lebenssaft κατ' ἐξοχήν, der, falls er bis zu einer gewissen Grenze verändert wird, alsbald auch den lebenswichtigen Organen nicht mehr dasjenige zuführen kann, was sie für Funktion und Bestand brauchen, und so lange keine neuen biologischen Parallelen zwischen Frosch und Mensch beigebracht werden, wird man den „Salzfrosch" eben als ein interessantes Versuchsobjekt an sich betrachten, ihn aber nicht für die Pathologie des Blutes heranziehen dürfen.

Es ist von vornherein klar, dass, wenn eine bluthaltige Flüssigkeit spektroskopisch zwei Absorptionsstreifen liefert, die auf Zusatz von reduzierenden Substanzen im Gegensatz zu Oxyhämoglobin sich nicht verändern, es sich um Kohlenoxydhämoglobin (3 und 4 der Tafel) handelt.[1]) Fast nie liegen die Verhältnisse aber derartig, um in kurzer Entschliessung ein solches Urteil abgeben zu können. Ein durch Kohlendunst zugrunde gegangener Mensch starb bereits, als ein Teil seiner roten Blutkörperchen ihr Oxyhämoglobin (1 der Tafel) in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt hatte. Deshalb ist ein sehr beträchtlicher Teil von normalem Blutfarbstoff noch vorhanden, der bei dem Reduktionsversuch mit Schwefelammonium unter allen Umständen den Streifen des Hämoglobins (2 der Tafel) liefern muss. Dieser legt sich als ein mehr oder minder starker Schatten mit verwaschenen

---

[1]) Es mag hier daran erinnert werden, dass ammoniakalische Lösungen von karminsaurem Ammoniak sich ähnlich verhalten.

Blutspektra.

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130

Roth · Orange · Gelb · Grün · Blau

D

1. Oxyhämoglobin.

12. Hämatin in alkalischer Lösung.

13. Reduziertes Hämatin (Hämochromogen).

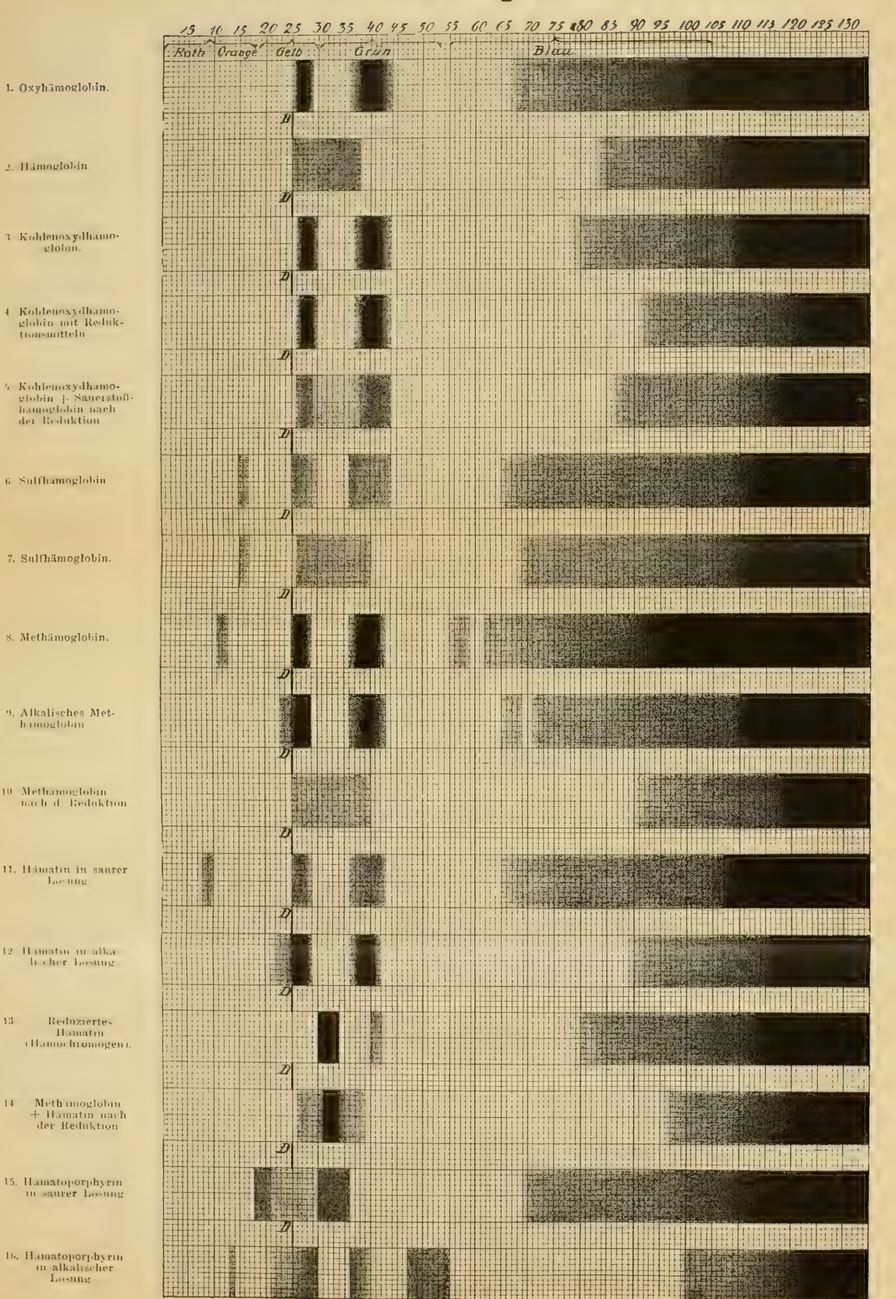
14. Methämoglobin + Hämatin nach der Reduktion.

15. Hämatoporphyrin in saurer Lösung.

16. Hämatoporphyrin in alkalischer Lösung.

L. Lewin. ad. nat. del.

Blutspektra.



Bändern zwischen die natürlich bestehen bleibenden Bänder des Kohlenoxydhämoglobins (5 der Tafel) und kann dadurch bei einem nicht Geübten, der die schulmässige Vorstellung hat, dass der Zwischenraum zwischen den beiden Bändern des Kohlenoxydblutes so klar das spektrale Grün hervortreten lässt wie das Oxyhämoglobinspektrum, Verwirrung erzeugen.

Ja, unter Umständen ist es auch für einen Geübten nicht leicht, einen Entscheid zu treffen. Hat ein durch Kohlendunst oder Leuchtgas Vergifteter noch eine Zeit lang nach seiner Entfernung aus der vergiftenden Atmosphäre gelebt, so hat er auch während dieser Zeit einen beträchtlichen Teil des in seinem Blute kreisenden Kohlenoxydhämoglobins dissoziiert. Stirbt er trotzdem infolge der einmal eingeleiteten schweren funktionellen Störungen, so wird Oxyhämoglobin in reicherem Maſse im Leichenblute vorhanden sein als bei dem jähen Kohlenoxydtode, und das nach dem Hinzufügen von Schwefelammonium auftretende verwaschene, breite Band des Hämoglobins kann die schwachen Reste des Kohlenoxydblutspektrums fast erdrücken. Hier wird es nur durch eine vielfach modifizierte, in verschiedener Verdünnung vorgenommene Prüfung möglich sein, ein bestimmtes Urteil abzugeben.

Solche Schwierigkeiten können auch entstehen, wenn Blut zur Untersuchung gegeben wird, das erst nach drei Tagen der Leiche entnommen wurde und dann noch eine weitere Reihe von Tagen Gelegenheit gehabt hat, durch Dissoziation sein Kohlenoxyd wieder durch Sauerstoff partiell zu ersetzen.

Das einfachste und zuverlässigste Verfahren, ein solches Blut für die Untersuchung zu konservieren, ist, ein Fläschchen von 15 bis 20 ccm bis zum Stopfen damit zu füllen. Die Untersuchung muss bald nach der Entnahme stattfinden.

Das spektrale Verhalten des Kohlenoxydblutes gegen reduzierende Mittel ist das allein zuverlässige Mittel zur Stellung einer Diagnose. Die Lageverschiebung des ersten Blutstreifens zum zweiten hin ist mit gewöhnlichen Apparaten ohne Millimeterskala nicht zu konstatieren und überhaupt nur bei ganz gleichen Konzentrationen des Kohlenoxyd- und Vergleichsblutes feststellbar. Die hellrote Farbe eines solchen Blutes ist ebenfalls nur als eine Bestätigungsreaktion dienlich, da z. B. hohe Kältegrade und andere Gifte, wie Blausäure und Oxalsäure, einen ähnlichen Zustand des Blutes erzeugen.

Bei der Oxalsäurevergiftung läge die Vermutung nahe, dass sie in letzter Reihe ebenfalls eine Kohlenoxydvergiftung darstelle, wenn es sich bestätigte, dass die Oxalsäure innerhalb des Körpers wie ausserhalb desselben durch Wasserentziehung zerfiele:

$$\frac{COOH}{COOH} = H_2O + CO_2 + CO.$$

Mannigfaltige Versuche, die ich anstellte, um Kohlenoxyd in dem hellroten Blute zu erweisen, schlugen fehl.

Der Nachweis von Kohlenoxyd im Blute lässt mit absoluter Sicherheit den Schluss zu, dass das betreffende Individuum lebend das Gas aufgenommen hat. Alle Versuchstiere, die ich im Laufe der Jahre tötete, verbrannte ich. Die Untersuchung in den verschiedensten Stadien der Verbrennung ergab übereinstimmend im geronnenen Herzblute das Fehlen von Kohlenoxydhämoglobin.

2. Sulfhämoglobin.

Oxyhämoglobin geht mit Schwefelwasserstoff eine Verbindung ein. Entweder sind neben dem Absorptionsstreifen des Sulfhämoglobins im Rot (6 der Tafel) noch die beiden Oxyhämoglobinstreifen, oder das verwaschene Band des Hämoglobins erkennbar (7 der Tafel). Das Sulfhämoglobin ist sehr beständig. Es erteilt dem Blute in dünnen Schichten eine grünliche Farbe. Die grünen Bauchdecken der Leichen haben ihre Farbe hauptsächlich von dem Sulfhämoglobin, das sich in den Hautgefässen findet und durch den diffundierenden Schwefelwasserstoff des Darms entsteht. Faules Fleisch ist an seiner Oberfläche ebenfalls durch Sulfhämoglobin grün.

Die Giftwirkung des Schwefelwasserstoffs ist zum überwiegenden Teil auf dieses, im kreisenden Blute entstehende Derivat zurückzuführen. Chemiker, die leichtfertig mit diesem Gase umgehen, erfahren die chronische Blutvergiftung, an der sich der Blutfarbstoff und die roten Blutzellen beteiligen, mit chemischer Sicherheit an sich.

Praktische Bedeutung kann forensisch-medizinisch das Sulfhämoglobin in allen Fällen von Vergiftung mit Kloakengas, Sielgasen, den Emanationen von Lohgerbereien, Darmsaitenfabriken etc. erlangen. Vergiftung mit Sulfiden der Alkalien schafft den Sulfhämoglobinstreifen. Sein Erkennen ist, wenn sich nur wenig Sulfhämoglobin im Blute findet, nicht leicht und erfordert: dicke Blutschicht, Einstellen auf Rot und engen Spalt. Selbst dann erscheint er oft nur als eine feine Helligkeitsunterbrechung des Orange nahe dem Gelb.

Zusatz von Schwefelammonium lässt natürlich den Streifen bestehen und macht ihn eventuell stärker.

3. Methämoglobin.

Methämoglobin ist das erste Zersetzungsprodukt des Oxyhämoglobins. Man findet es z. B. in der blutigen Bauch- und Brustflüssigkeit einer jeden Leiche, die zwei bis drei Tage gelegen hat. Besonders reichlich enthält es die Milz der Leiche. Ganz vereinzelt kommt es auch in blutigen Ausschwitzungen des lebenden Menschen und im blutigen Harn, der lange in der Blase gestanden hat, vor, niemals in schnell aus der Blase entleertem Harn, vorausgesetzt, dass keine allgemeine Blutvergiftung vorliegt.

Ist dieses Produkt in grösseren Mengen vorhanden, so macht es das Blut dick braun, fast kaffeesatzartig, und lässt es nur schwer, z. B. aus einer Aderlasswunde, austreten. Als Mischfarbe erzeugt das Methämoglobin des kreisenden Blutes in Vergiftungsfällen, in denen es sich reichlich gebildet hat, an der Haut eine grauviolette Farbe, die oft mit Cyanose (Blausucht) aus respiratorischen oder zirkulatorischen Ursachen verwechselt wird.

Spektroskopisch giebt sich dieses Produkt im Blute zu erkennen: Bei geringen Mengen: durch einen wenig starken Absorptionsstreifen im Rot des Spektrums, neben dem die Oxyhämoglobinlinien von noch unverändertem Blute hervortreten, und durch eine nicht leicht erkennbare, und deswegen oft übersehene Absorption mit verwischten Rändern in der Nähe der Frauenhoferschen Linie F. (8 der Tafel). Bisweilen rückt die Absorptionslinie im Rot nahe an die erste Blutlinie heran und beschattet noch deren linken Rand (9 der Tafel). Dies ist z. B. bei der Vergiftung durch Nitrobenzol der Fall. Man bezeichnet diese spektrale Modifikation, vielleicht mit Unrecht, als dem alkalischen Methämoglobin zugehörig.

Die Untersuchung auf Methämoglobin hat anfangs in dicker, nur Rot durchlassender Schicht zu geschehen. Ist der Streifen im Rot konstatiert, dann kann man auch weiter verdünnen, um eventuell die Oxyhämoglobinstreifen und den Streifen im Blau sichtbar zu machen.

Fügt man zu einem methämoglobinhaltigen Blute Schwefelammonium hinzu, so verschwindet der Streifen im Rot sofort, die beiden Blutlinien scheinen einen Augenblick stärker zu werden, gehen aber alsbald in die verwaschene Linie des Hämoglobins über (10 der Tafel).

Charakteristisch für Methämoglobin ist somit der Streifen im Rot, noch mehr aber das Verschwinden desselben durch Reduktionsmittel und das Erscheinen des Hämoglobinbandes.

Für die Vergleichung und die Uebung im Erkennen dieses Produktes ist das rote Blutlaugensalz zu benutzen, das schon als kleiner Krystall grössere Mengen einer Blutlösung in Methämoglobin umwandelt.

Der grössere Teil der Blutgifte erzeugt meistens mit, selten ohne Veränderungen der roten Blutkörperchen Methämoglobin. Die Stellung einer Diagnose auf stattgehabte Einwirkung eines solchen Giftes ist nur am Lebenden möglich, da, wie bereits angegeben wurde, sich in dem Leichenblute spontan und leicht Methämoglobin aus Oxyhämoglobin bildet.

Von Giften, die im lebenden Blute Methämoglobin erzeugen, seien erwähnt: Natrium- und Kaliumchlorat, Arsenwasserstoff, die anorganischen Nitrate und Nitrite, wohl auch alle Nitroverbindungen der Fett- und aromatischen Reihe, z. B. Aethylnitrit, Amylnitrit, Nitroglyzerin, Nitrobenzol, ferner viele Amidoverbindungen, wie Anilin, die Amidotoluole, Paramidophenol, die Nitroaniline, Hydroxylamin, die meisten Hydrazine, manche Chinoline, die Lorchel (Helvella esculenta) und andere mehr.

4. Hämatin.

Während der menschliche Organismus kleiner Mengen von Methämoglobin, die sich in seinem Blute gebildet haben, auf verschiedene Weise, teils durch Rückbildung in Oxyhämoglobin, teils durch Ausscheidung durch die Nieren Herr wird und nur grosse Mengen nicht bewältigen kann, die dann durch ihr Hineinströmen in die Organe akute Ernährungsstörungen hervorrufen, ist das Hämatin, das Produkt einer weitergehenden Zersetzung des Blutfarbstoffs, auch da, wo es sich in kleinen Mengen im Blute gebildet hat, für den Tierkörper eine Gefahr. Eine Rückbildung zu Oxyhämoglobin findet von ihm aus nicht mehr statt.

Es ist nachgewiesen worden, dass Methämoglobin durch Temperaturen, wie sie auch an manchen Stellen des Körperinnern bestehen, in Hämatin übergehen kann, so dass auch ohne eine primäre Bildung von Hämatin dieses vorkommen und schaden kann. Eine beträchtliche Zahl von Giften, wie z. B. Hydroxylamin, schafft Methämoglobin neben Hämatin.

Wo immer im Körper eine Säure auf ergossenes oder von aussen, z. B. auf Nahrungsmittel, eingeführtes Blut einzuwirken vermag, entsteht Hämatin und ist als solches nachweisbar z. B. bei Magen- und Darmblutungen. Ein Harn, der Hämatin enthält, kann dieses entweder direkt als solches aus dem Blute oder durch Umwandlung von in die

Niere gelangtem Methämoglobin bei höherer Wärme, oder durch die Einwirkung des von der Niere sezernierten sauren Saftes auf Blut erlangt haben.

Die spektralen Eigenschaften des Hämatins können sich in verschiedenen Untersuchungsmaterialien sehr verschiedenartig darstellen, vorerst schon dadurch, ob es sich in saurer (11 der Tafel) oder alkalischer (12 der Tafel) Lösung findet.

Ich betrachte zuerst das saure Hämatin. Hier kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

a) Es wird eine im ganzen schwache Absorption im Rot, etwa an der Frauenhoferschen Linie C gesehen. Dabei bestehen noch die Oxyhämoglobinlinien als Reste des nicht in Hämatin umgewandelten Blutfarbstoffes (11 der Tafel). Ist die Konzentration der Blutlösung stark, so geht der Hämatinstreifen diffus über den äussersten Teil von Rot hinweg und wird infolge dessen nicht kenntlich. Niemals ist dieses Spektrum bisher bei Vergiftungen von Menschen gesehen worden.

b) Man nimmt nur den Absorptionsstreifen im Rot wahr. Die Blutlinien lassen sich auch nicht einmal in schwachen Resten mehr erkennen, so dass von Rot an das ganze normale Spektralbild klar ist. Auch dieses Hämatinspektrum wurde bisher nicht im Blute des lebenden Menschen wahrgenommen.

c) Man erkennt nur das kontinuierliche Farbenspektrum. Keinerlei Absorption macht auf das Vorhandensein von Blut oder Blutderivaten aufmerksam. Ein solches Verhalten trifft man gar nicht so selten in Harnen, die auch nicht makroskopisch oder mikroskopisch einen Gehalt an verändertem oder unverändertem Blutfarbstoff verraten. Individuen, die einen solchen Harn entleeren, haben meistens vorher an einer erkennbaren Hämaturie gelitten und wandeln nunmehr in ihren Nieren oder sonstwo die kleinen Mengen von altem oder vielleicht auch noch frisch ausströmendem Blut in Hämatin um.

Dass der Hämatinstreifen in einem solchen Harn nicht hervortritt, liegt an der geringen Menge des Blutderivates; denn nur bei einem gewissen Quantum erscheint er.

So kann es auch kommen, dass ein Blut nur das Methämoglobinspektrum erkennen lässt und trotzdem Hämatin in Spuren enthält, die sich nicht durch den ihm eigenen Absorptionsstreifen bemerkbar machten.

Es giebt jedoch ein zuverlässiges und ausserordentlich empfindliches Reagens auf Hämatin, nämlich das gelb gewordene, alte Schwefelammonium. Ob der Hämatinstreifen im Rot sichtbar ist oder nicht, welche der oben erwähnten spektralen Modifikationen auch immer vorhanden sein mögen, selbst wenn nur das konti-

nuierliche Spektrum erscheint — auf Zusatz von Schwefelammonium tritt stets das charakteristische Spektrum des reduzierten Hämatins oder des Hämochromogens hervor (13 der Tafel). Da, wo etwa die erste Oxyhämoglobinlinie aufhört, erkennt man eine tiefdunkle, je nach der vorhandenen Hämatinmenge verschieden breite Absortionslinie mit scharfen Rändern, und rechts davon eine leicht schattige Absorption, die in sehr verdünntem Untersuchungsmaterial schwer zu erkennen ist.

Auch da, wo neben Hämatin noch Oxyhämoglobin oder Methämoglobin vorhanden sind, wird sich nach Zusatz von Schwefelammonium innerhalb des breiten Bandes des Hämoglobins der erste Streifen des Hämochromogens immer noch bemerkbar machen. Dies ist bei manchen Vergiftungen durch Blutgifte, z. B. durch Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc. nachweisbar (14 der Tafel).

Auf den hohen diagnostischen Wert dieser Reaktion braucht nicht besonders hingewiesen zu werden. Sie lässt eben unter Umständen Blut erkennen, wo es auf andere Weise nicht möglich ist.

Das alkalische Hämatin lässt den Hämatinstreifen an die erste Oxyhämoglobinlinie als Schatten heranrücken. Dieses Spektrum wird selten gefunden (12 der Tafel). Von dem Methämoglobin ist es durch die Bildung von Hämochromogen nach Zusatz von Schwefelammonium zu unterscheiden.

5. Hämatoporphyrin.

Das dem Gallenfarbstoff Bilirubin isomere, aus Hämatin ableitbare, und bei manchen niederen Tieren angeblich normal vorkommende Hämatoporphyrin hat in saurer und alkalischer Lösung eine schöne rote Farbe. Dieses Produkt hat in der Neuzeit eine erhöhte Bedeutung gewonnen, nicht nur dadurch, dass es angeblich in Spuren im normalen Harn vorkommt, dass es bei manchen Krankheiten und Vergiftungen wie durch Sulfonal, im Harn erscheint, sondern dass es für den vielleicht empfindlichsten Nachweis von Blut zu gebrauchen ist, vorausgesetzt dass man mit dem Spektroskop umzugehen versteht.

Wenn ein auch altes, fauliges, oder sonst wie verändertes Blut, aus dem die Häminkrystalle nicht mehr darstellbar sind, mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben wird, so erhält man eine Lösung, die Hämatoporphyrin besitzt und welche die gleichen spektralen Absorptionslinien aufweist, wie irgend eine andere dem menschlichen Körper entstammende Flüssigkeit mit saurem Hämatoporphyrin.

a) Das saure Hämatoporphyrin weist, wenn seine Lösung nicht zu verdünnt ist, drei Absorptionslinien auf (15 der Tafel). Die erste, mit keiner anderen zu verwechselnde, liegt im Orange, nahe der Frauenhoferschen Linie D. Von ihr führt eine schattige Absorption zu einer im Grün liegenden dunklen Absorptionslinie, die breiter und markierter als die erste ist. In verdünnten Lösungen des Hämatoporphyrins ist der Schatten zwischen den beiden Absorptionslinien kaum sichtbar. Ist eine blutverdächtige Substanz mit Schwefelsäure in Hämatoporphyrin umgewandelt worden und tritt wegen zu hoher Konzentration das Spektrum nicht sehr deutlich hervor, so darf die Verdünnung selbstverständlich nur mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden. Ist das Spektrum wegen Flöckchen in der Flüssigkeit unklar, so muss durch Glaswolle filtriert werden.

b) Das Hämatoporphyrin in alkalischer Lösung besitzt vier Absorptionsstreifen, die im Rot, Grün und Blau liegen und die, bis auf den ersten schwachen, auch in verdünnten Lösungen leicht zu erkennen sind. (Fig. 16). Wenngleich Spuren von Hämatoporphyrin im normalen Harn vorkommen sollen, so ist doch bis auf weiteres daran festzuhalten, dass das häufigere Erscheinen grösserer Mengen dieses Produktes im Harn eine unheilvolle Bedeutung hat.

Schon die vorstehende Skizzierung dessen, was bei der praktischen spektroskopischen Blutuntersuchung in Frage kommt, lässt die Wertgrenzen derselben erkennen. Sieht man selbst davon ab, wieviel dadurch noch auf klinischem und patologisch-anatomischem Gebiete an Erkenntnis erhofft werden kann, so ist die volle Beherrschung derselben für jeden Untersucher, ob Arzt oder Chemiker, für forensische Zwecke geradezu unentbehrlich. Wo die chemische Reaktion und das Mikroskop im Stiche lassen, da giebt das Spektroskop noch eindeutige Aufschlüsse.

Ich werde erfreut sein, wenn diese Hinweise Veranlassung geben, dass man sich mehr, als dies bisher geschehen ist, dieser Untersuchungsmethode zuwendet.

Arbeiten
aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

25. Experimental-Untersuchungen über die Bildung der Harzgallen und verwandter Gebilde bei unseren Abietineen.

Von Dr. P. Nottberg.

(Eingegangen den 15. IV. 1897.)

Die Hauptmasse der Koniferenharze und Balsame. die pharmazeutisch und technisch verwertet werden, verdankt Verwundungen ihre Entstehung und entstammt „Harzgallen“ des Holzes oder „Harzdrusen“ der Rinde. An der Hand zahlreicher Versuche und umfangreicher und mannigfaltiger Verwundungen habe ich nun versucht, die Entstehung dieser *Harzgallen* und verwandter Gebilde bei unseren *Abietineen* auf experimentellem und entwicklungsgeschichtlichem Wege genauer festzustellen. Ich habe mich zunächst auf die Harzgallen des Holzes beschränkt. H. Mayr ist eigentlich der Einzige, welcher sich bisher eingehender mit den Harzgallen beschäftigt hat. Allein dieser Autor hat offenbar nur fertige Gallen untersucht, entwickelungsgeschichtliche Stadien scheinen ihm nicht vorgelegen zu haben. Auf Grund der von mir vorgenommenen zahlreichen Versuche bin ich nun zu wesentlich anderen Resultaten gelangt, als H. Mayr. Die beiden divergierenden Ansichten, die Mayr's und die meinigen, habe ich gegen Schluss meiner Arbeit einander gegenüber gestellt und mit einander verglichen. Ich begnüge mich hier darauf hingewiesen zu haben.

Im Laufe meiner Untersuchungen drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass auch die Rinde eine Rolle spielt bei der Erzeugung von harzgallenartigen Bildungen von sog. *Harzdrusen,* wie sie auch genannt werden. Ebenso wäre es für meine Arbeit sehr förderlich gewesen, wenn das Wesen der *Verkienung* genauer erforscht wäre, da in den meisten Fällen Verkienung als Begleiterscheinung der Harzgallenbildung auf-

tritt. Frank sagt in seinen „Krankheiten der Pflanzen": „Ob Harzdrusen in einer direkten oder indirekten Beziehung zu einer stattgehabten Verwundung stehen, darüber fehlt es an Erfahrungen. Ich fand sie sowohl in verkientem Holze, als auch ringsum von normalen, nicht kienigen Holzschichten eingeschlossen."

Das beste und zuverlässigste Mittel, um einiges Licht in diese Verhältnisse zu bringen, bot der kritisch angestellte Versuch, bestimmt gestellte Fragen, die uns der Baum durch seine pathologisch-anatomischen Veränderungen beantworten musste. Durch 436 Verwundungen an 5 verschiedenen *Abietineenarten* glaube ich einen ersten Schritt auf diesem Wege gethan zu haben. Wenn ich auch für diesmal die Beteiligung der Rinde beim Harzfluss und die Bildung der Rinden-Harzdrusen noch nicht berücksichtigen konnte, so gestatten die gefundenen Ergebnisse doch bereits, ein Bild mit vielen Einzelheiten von den Vorgängen, die sich bei der Genese einer Harzgalle abspielen, zu entwerfen.

Die Versuche waren so gewählt worden, dass ein Teil solchen Verwundungen entspricht, welchen die Bäume in der Natur auch preisgegeben sind. Die anderen Verletzungen hatte ich, wenn auch mehr willkürlich, doch so gewählt, dass dadurch eine möglichst verschiedene Einwirkung und Reizausübung auf das Cambialgewebe erstrebt wurde. Diese Verhältnisse und Beziehungen zwischen natürlichen Verwundungen, wie sie täglich in der Natur vorkommen und planmässig beigebrachten Verletzungen sind in der eigentlichen Arbeit, auf welche ich verweisen muss, ausführlich dargelegt. Hier will ich nur kurz die neun verschiedenen Verwundungsarten nennen: 1) Erwärmen und Schwälen; 2) Klopfen mit einem hölzernen Hammer; 4) Bruchwunden; 4) Schnittwunden; 5) Schälwunden; 6) Einkerben; 7) Schaben der Rinde; 8) Abreissen grösserer Rindenstücke; 9) Bohrwunden.

Für diese Versuche stand mir ein grosses Forstareal bei Bern zur Verfügung, das mir von der bürgerlichen Forstverwaltung in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt wurde. Von Bäumen wählte ich vor allem die Edeltanne, Fichte, Kiefer und Weymutskiefer, so dass also der gleiche Versuch an jedem der vier Baumarten meist 10—12 mal gemacht worden ist, um einen richtigen Durchschnitt zu erhalten. Einige Verwundungen wurden auch an der im Gebiete seltenen Lärche angebracht. Ich wählte Zweige von etwa $1^1/_2$—3 cm Dicke. An jedem der verwundeten Aeste brachte ich ein Blechschildchen mit Nummer an und registrierte jeden einzelnen Versuch mit Datum genau in meinem Journal unter Berücksichtigung etwaiger mir beachtenswert erscheinender Nebenumstände. Die einzelnen Bäume markierte ich mittelst Oelfarbe durch verschiedene

Zeichen, die ich ebenfalls aufschrieb. Nach einer gewissen, in den einzelnen Fällen verschiedenen Reihe von Tagen sägte ich dann die betreffenden Aeste sauber ab und zwar meist 20—30 cm von der Wunde ab auf den Stamm zu. Das Datum wurde wieder eingetragen, ebenso etwaige Beobachtungen oder sich mir aufdrängende Begleitsumstände. Sämtliche Verwundungen habe ich in den Kronen mittlerer und hoher Bäume vorgenommen, um sicher zu sein, dass mir Niemand die angebrachten Schildchen vertauschen konnte. Zum Hinauf- und Hinabsteigen benutzte ich Steigeisen, wie sie die Arbeiter beim Telegraphenbau anwenden.

Die Wirkungen der einzelnen Verwundungsarten bei den verschiedenen Koniferen sind allerdings der wichtigste und beweisendste Teil meiner Untersuchungen; es würde mich aber zu weit führen, wollte ich hier, wenn auch nur ganz kurz, darauf eingehen. Ich begnüge mich deshalb mit der Beschreibung des Gesamtbildes, welches sich gleichsam als der Grundtypus ergab, auf welchen sich alle Abweichungen und Modifikationen der einzelnen Fälle zurückführen lassen.

Ich konnte durch die Versuche feststellen, dass die Heilung der Wunde, und die Anlage der Harzgallen des Holzes, wie auch nicht anders zu erwarten, stets und ausschliesslich vom Kambium aus eingeleitet wird. Ich definiere demgemäss die Harzgalle als eine Bildung, welche als Folge der Verwundung vom Kambium im Holzteil erzeugt wird, also eine Reaktion der lebenden Pflanze auf den Verwundungsreiz darstellt. Die erste sichtbare Wirkung als Folge der Lebensthätigkeit des Baumes ist abgesehen vom Harzfluss die, dass das Kambium an Stelle der normalen Tracheïden zartwandige, harzerfüllte Parenchymzellen anlegt, welche die Wunde zu überwallen streben. Weiter nach aussen folgt alsdann ein Wundgewebe, welches ich in seiner Gesamtheit *„Tracheïdalparenchym“* nenne und welches nach aussen allmählich wieder in normale Tracheiden übergeht. Alle Elemente dieses Tracheïdalparenchyms besitzen verdickte Membranen. Die dem zartwandigen Parenchym zunächst liegenden Zellen, namentlich in der Nähe des Wundrandes, sind noch gleichmässig verdickt; sie sind meist nur in geringer Zahl vorhanden. Die überwiegende Mehrzahl dieser Zellen ist dagegen ungleichmässig verdickt und mit einfachen Tüpfeln versehen. Es finden sich zuletzt alle Uebergänge in die normalen Holzzellen mit behöften Tüpfeln.

Sehen wir von den gleichmässig verdickten Elementen ab, so können wir innerhalb des der Wundstelle vorgelagerten Tracheïdalparenchyms dreierlei Zonen unterscheiden. Die innersten, also dem Wundherde zunächst liegenden und unmittelbar auf das zartwandige Parenchym folgenden Reihen stellen ungleichmässig verdickte, einfach

getüpfelte Elemente dar, welche Harz als Inhalt führen. Die Membranen dieser Zellen verschleimen später. Lässt man z. B. zu einem geeigneten dünnen Schnitte unter dem Mikroskop Chloralhydrat hinzufliessen, so gewahrt man deutlich ein Quellen der Zellwände. Sie buckeln und wölben sich in das Innere vor, allmählich gleichen sich auch die entstehenden Vertiefungen aus, und die ursprünglichen Zellwände durchziehen wie breite, farblose, stark lichtbrechende Bänder die gelben Harzmassen. Von den Tüpfeln ist nichts mehr zu sehen. Die primären und sekundären Membranen verschleimen zuerst, die tertiäre Membran bleibt am längsten erhalten. Ob die verschleimten Membranen später auch in Harz übergeführt werden, vermochte ich nicht nachzuweisen. Die Zellen der nächsten Zone sind genau ebenso gebaut, auch führen sie ebenfalls Harz als Inhalt. Aber hier kommt es nicht mehr zur Verschleimung der Membranen. Die Zellen der letzten Reihe endlich besitzen zwar die gleiche Form, aber sie führen weder Harz als Inhalt, noch verschleimen ihre Membranen. Diese Zonen harzführender und harzfreier Zellen sowie die des anschliessenden normalen Holzes sind aber naturgemäss keineswegs scharf gesondert und gleichmässig verlaufend, sondern der Uebergang ist überall ein allmählicher und teilweise völlig unregelmässiger.

Sobald die zartwandigen Zellen ihre definitive Grösse erreicht haben, tritt in ihrem Innern Harz auf. Bei den Elementen des Tracheïdalparenchyms gehen die Verdickungen der Membranen und das Auftreten der Harztröpfchen Hand in Hand. Ihrem Baue nach müssen wir diese Zellen als „Harzzellen" auffassen. Der Innenwand dieser Oelzellen liegt ein Beleg auf, welcher die für die *„resinogene Schicht"*, wie sie Tschirch für die Oelzellen der *Zimmt*rinde und *Myristica* nachwies und abbildete[1]), so charakteristischen Stäbchen und körnchenartigen Bildungen aufweist. Von dem Rande des Beleges in das Innere der Zellen dringen kleinere und grössere gelbe bis zimmtbraune Tröpfchen vor. Oft gewahrt man auch im Innern kleine braune, körnelige Massen abgelagert. Bei fortschreitender Harzproduktion wird endlich das ganze Lumen der Zelle erfüllt, und das Bild wird undeutlich.

Ausser dem Harz dieser Harzzellen des Wundparenchyms treten aber auch nach Verletzungen regelmässig im Innern der der Wundstelle zunächst liegenden Tracheïden des vorgebildeten Splintes gelbe Inhaltsmassen auf, welche in Alkohol unlöslich sind. Sie entstehen und verhalten sich auch mikrochemisch genau wie das *Wundgummi*-

1) Tschirch und Oesterle Anatomischer Atlas der Pharmakognosie.

Temmes bei den Laubbäumen[1]). Man scheint diese Bildung von Wundgummi bei den Koniferen bisher übersehen zu haben. Diese Verstopfung der Tracheïden reicht oberhalb, unterhalb und seitlich ein gut Stück über die Wundstelle hinaus. Das dahinter liegende Kernholz verkient.

Eine weitere Folge der Verwundung ist die Anlage zahlreicher Harzgänge in dem jungen Ueberwallungsholze. Bei der *Fichte* ist dies am auffälligsten, weil dieser Baum die geringste Anzahl von vertikalen Harzkanälen besitzt. Bei der *Lärche* und den beiden *Kiefern* kommt diese ebenfalls regelmässig auftretende Vermehrung der Sekretbehälter im Ueberwallungsholze weniger deutlich zum Ausdruck. Besonders interessant ist das Verhalten der *Edeltanne.* Sie führt normal im Holze überhaupt keine Harzgänge. Verwundet man aber eine Edeltanne bis zum Kambium oder darüber hinaus, so werden bei der Ausheilung einmal alle die oben erwähnten anatomischen Veränderungen eingeleitet. Ausserdem aber treten auch eigentümlicher Weise oberhalb und unterhalb sowie seitlich vom Wundherde, also rings um die Verletzung herum, in dem neu gebildeten Holze Harzkanäle auf, welche somit pathologischer Natur sind. Ein ähnliches Verhalten war bisher nur für *Liquidambar*arten durch J. Möller nachgewiesen worden.[2]) Diese Harzgänge anastomosiren seitlich mit einander. Die einzelnen Kanäle liegen perlschnurartig neben einander; sie werden nur durch die Markstrahlen getrennt, so dass also zwischen je 2 Harzgängen ein Markstrahl verläuft. Aber nur die der Wunde zunächst liegenden Kanäle führen wirklich Harz, die weiter abliegenden sind sekretarm oder völlig leer, indem sie zu blossen Interzellularräumen herabsinken resp. sich nie zu Sekretbehältern entwickeln. Ihrer Entstehung und ihrem Baue nach müssen wir sie als *„oblitoschizogene Harzkanäle“* im Sinne Tschirch's auffassen.

Dieses allgemeine, durch die anatomische Untersuchung der von mir verletzten Aeste gewonnene Bild suchte ich zu vervollständigen durch Heranziehen fertiger Stadien, welche ich die ganze Zeit über im Walde und in den Bergen des Berner Oberlandes reichlich gesammelt hatte. Eine sehr grosse Anzahl von Harzgallen habe ich mit der Laubsäge teils der Quere, teils der Länge nach in flache Platten zerlegt und dann eingehend beide Seiten mit der Loupe betrachtet. So gewann ich Anhaltspunkte für die nachfolgende mikroskopische Untersuchung, bezüglich deren ich aber auf meine Arbeit verweisen muss. Da die Harzgallen je nach der Grösse, Tiefe und Form der Ver-

---

[1]) Vergl. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie.

[2]) Zeitschr. d. österreich. Apothekervereins 1869.

wundung oft die verzerrteste und wunderlichste Gestalt zeigen. so habe ich ausserdem über 50 solcher Harzgallen succedan zerschnitten. und zwar zumeist an Fichtenmaterial. Von dieser Konifere sind sie am leichtesten zu bekommen und gleichzeitig bringen sie die Verhältnisse am deutlichsten zur Anschauung. In den Schlitten eines zum Schneiden von Hölzern eigens konstruierten grossen Mikrotoms spannte ich ein Hobelmesser und machte Serien von Succedan-Schnitten (von etwa $^1/_{20}$ mm). Ich kontrollierte stets mit der Loupe und dem Mikroskop. Auf gleiche Weise habe ich auch die Länge der pathologischen Harzkanäle bei der Edeltanne verfolgt und den Bereich der Wundgummibildung ausserhalb des eigentlichen Wundheerdes festgestellt.

Wenn ich also noch einmal kurz das Gesagte wiederhole. so ergiebt sich — alle Komplikationen ausgeschlossen — folgendes schematische Querschnittsbild einer Harzgalle: Das Kernholz ist verkient. ebenso der Splint in der Nähe der Wunde. Ausserdem sind die äussersten Reihen der Tracheïden des Splintes. welche unmittelbar hinter dem Wundheerde liegen. mit Wundgummi verstopft: sie bilden also gleichsam eine abschliessende. schützende Wand zwischen der Wunde und dem dahinter liegenden Holze. An der Wundfläche selbst ist aus den angerissenen Harzkanälen physiologisches Harz in kleinen Tröpfchen ausgetreten. Von den intakt gebliebenen Kambialzellen aus wird zartwandiges. harzführendes Parenchym gebildet, welches die Wunde zu überwallen strebt und an den nicht von Harz bedeckten Stellen mit dem alten Holz des Wundheerdes verwächst. Dann folgen nach aussen zu. namentlich an den Rändern der verletzten Stelle. einige wenige gleichmässig verdickte Elemente. Sie werden aber schon frühzeitig umfasst von ungleichmässig verdickten. einfach getüpfelten Parenchymzellen. welche an die Endospermelemente beim Kaffee erinnern. Diese Schicht ist von ziemlicher Mächtigkeit und sie geht nach aussen — also gegen die Rinde zu — allmählich wieder in normale Tracheiden über. Die Zellen dieses *Tracheïdalparenchyms* sind in Form und Grösse unter einander übereinstimmend. Es lassen sich aber gleichwohl drei mehrreihige Zonen unterscheiden. Die beiden innersten Zonen führen Harz. die äusserste ist dagegen harz- und plasmafrei. Von den beiden harzführenden Zonen wiederum geht die innerste (I). also diejenige. welche dem zartwandigen Parenchym anliegt. durch Verschleimung der Zellmembranen. wie oben beschrieben. zu Grunde. Sie liefert also die Hauptmenge des freien Harzes der Harzgalle. Die nun folgende Schicht (II) bleibt erhalten und ist schon mit blossem Auge. besser noch mit der Loupe. an jeder Harzgalle als umsäumende „*kaffeebraune Zone*" sichtbar. Auf diese kaffeebraune Zone folgen die harzfreien Zellen (III) des *Tracheïdalparenchyms* und endlich wieder

normale Tracheïden des jungen Ueberwallungsholzes. Die hier zahlreich auftretenden Harzgänge scheinen mehr die Nachwirkung des Reizes zu sein, als ein Schutzmittel der Pflanze.

Ausser dem vorstehend Angeführten ergaben sich im Laufe der Arbeit noch eine Menge von Einzelheiten, welche, an sich meist unbedeutend und belanglos, in ihrer Gesamtheit doch einige aufklärende Streiflichter werfen auf die interessanten Vorgänge, die sich bei der Bildung der Harzgallen abspielen. Die eigentliche, ausführliche und auch die Litteratur eingehend berücksichtigende Arbeit wird demnächst in der forstlich-naturwissenschaftlichen Zeitschrift in München erscheinen. Es sind derselben der leichteren und schnelleren Uebersicht halber 12, meist schematische Textfiguren beigegeben und eine Tafel mit 7 autotypischen Reproduktionen nach von mir aufgenommenen Photographien von Harzgallen-Querschnitten.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Ueber die Alkaloide der Lupinensamen.

Von Ernst Schmidt.

(Zweite Mitteilung[1]).

72. Ueber das Lupinin und das Lupinidin der gelben Lupine.

Von Dr. L. Berend.

(Eingegangen den 15. IV. 1897).

Die Samen der gelben Lupine, *Lupinus luteus*, sind im Laufe der Jahre bereits von verschiedenen Chemikern einer Untersuchung unterzogen worden, ohne dass es jedoch bisher gelungen ist, namentlich die alkaloidartigen Bestandteile derselben zuverlässig zu charakterisieren. Schon die, die Elementarzusammensetzung jener Basen betreffenden Daten weichen in einer so überraschenden Weise von einander ab[2], dass es den Anschein gewinnt, als sei die Isolierung und Reindarstellung derselben mit ganz besonderen Schwierigkeiten verknüpft.

---

1) Vgl. dieses Archiv 1897, S. 192.

2) Vgl. daselbst S. 196.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche, welche in der Litteratur über die Alkaloide der Samen der gelben Lupine obwalten, unternahm ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Schmidt die Ausführung der vorliegenden Arbeit.

Darstellung der Lupinenalkaloide.

Behufs Darstellung dieser Basen verfuhr ich nach der von Baumert[1]) erwähnten, zunächst von Liebscher[2]) angewendeten Methode, wie folgt:

Ein Zentner grob geschrotene Samen der gelben Lupine wurde in drei grösseren Dekantiertöpfen mit salzsäurehaltigem Alkohol derart ausgezogen, dass, nachdem der 1. Auszug abgezogen war, dieser Topf mit dem Auszug des zweiten, der zweite mit dem Auszug des dritten, letzterer endlich mit frischem Alkohol beschickt wurde. Somit war nach wiederholtem gleichen Behandeln der erste Topf mit dem am meisten angereicherten Auszug beschickt. Die Auszüge wurden dann nacheinander abdestilliert, die Samen von neuem mit salzsäurehaltigem Alkohol übergossen und dies Verfahren etwa zehn Mal in derselben Weise wiederholt. Der im Destillationsgefäss gebliebene Extraktrückstand wurde in einer Abdampfschale mehrere Male mit Wasser erhitzt, wodurch das reichlich vorhandene Fett sich in zusammenhängenden Massen abschied. Nunmehr wurde die Flüssigkeit filtriert, eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und im Scheidetrichter mit Chloroform die Alkaloide ausgeschüttelt. Später benutzte ich zu letzterem Zweck Aether, da das Chloroform sehr viele Verunreinigungen harzartiger Natur mit aufnimmt, wodurch die weitere Reinigung der Basen sehr erschwert wird.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms, bezw. Aethers blieb eine dicke, extraktähnliche Masse zurück, die ich bis zum vollständigen Verschwinden des betreffenden Lösungsmittels erwärmte und nach dem Erkalten in den Exsiccator setzte. Sehr bald, verschiedentlich schon nach einigen Stunden, zeigte sich Krystallbildung, die schnell fortschritt. Die Krystalle wurden abgesogen, zwischen Thonplatten und dann zwischen Filtrierpapier getrocknet, das Filtrat dagegen zur weiteren Krystallisation eingedampft und dann bei Seite gesetzt. Erfolgte keine Abscheidung von Krystallen mehr, so schritt ich zur weiteren Trennung der Alkaloide nach dem von Baumert herrührenden Verfahren, welches auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Salzes der flüssigen Base, des Lupinidins, in absolutem Alkohol beruht. Später bediente ich mich zu diesem Zweck des von mir zuerst dargestellten und analysierten Lupinidinquecksilberchlorids, welches in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Letztere Methode werde ich später näher erörtern.

Zur Abscheidung des Lupinidinsulfates, welche nicht immer glatt verläuft und sehr von Zufälligkeiten abhängt, gelangte ich nach mehreren Versuchen am zweckmässigsten in nachstehender Weise.

Die zum Teil vom Lupinin befreite Extraktmenge rührte ich mit Schwefelsäure, im Verhältnis von 1 : 1 mit Wasser gemischt, an und gab

---

[1]) Habilitationsschrift Halle 1881.

[2]) Berichte des landwirtsch. Instituts Halle, II.

dann absoluten Alkohol in starkem Ueberschuss unter kräftigem Umrühren zu. Hierbei trat alsbald die Abscheidung eines gelblich gefärbten Krystallmehles von Lupinidinsulfat ein, welches abgesogen und das Filtrat davon eingedampft wurde. Bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, die grösste Menge des Lupinidins als Lupinidinsulfat zur Abscheidung zu bringen. Den Rest des eingedampften Extraktrückstandes, sowie die späteren Rückstände vom Ausschütteln mit Aether behandelte ich folgendermafsen. Nach dem Versetzen mit Salzsäure gab ich konzentrierte Quecksilberchloridlösung so lange zu, als noch ein Niederschlag entstand, liess denselben absetzen und brachte ihn auf ein Saugfilter. Das Filtrat davon verdünnte ich mit Wasser und fällte das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Entfernen des Quecksilbersulfids wurde die abfiltrierte Flüssigkeit, welche, wie die Versuche ergeben hatten, nur noch salzsaures Lupinin enthielt, eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und von neuem mit Aether ausgeschüttelt. Das durch Quecksilberchlorid ausgeschiedene und abgesogene Lupinidinquecksilberchlorid wurde dagegen mit salzsäurehaltigem Wasser angeschüttelt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das abgeschiedene Quecksilbersulfid von dem in Lösung befindlichen Lupinidinchlorid abfiltriert.

Es ist diese Methode der Trennung der Lupinenbasen den bisher bekannten entschieden vorzuziehen. Bietet dieselbe schon die Möglichkeit, das Lupinidin fast quantitativ als Lupinidinquecksilberchlorid abzuscheiden, so dürfte in zweiter Linie, als wesentlicher Vorzug, gegenüber der Beyerschen Platinchloridtrennung, der bedeutend geringere Wert des Quecksilberchlorids in Betracht kommen.

Nachdem ich nunmehr eine grössere Menge von Lupinin zur Verfügung hatte, begann ich mit der Reindarstellung desselben, was ich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Petroläther leicht ermöglichte.

Auf die Reinigung des Lupinidins bezw. seiner Salze komme ich weiter unten, insbesondere bei den einzelnen Derivaten desselben, zurück.

A. Das Lupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^2$.

Wie oben erwähnt, benutzte ich zum Umkrystallisieren der aus den Chloroform- bezw. Aether-Ausschüttelungen erhaltenen gelb gefärbten Krystalle des Lupinins Petroläther. Dabei blieb schon beim ersten Mal der grösste Teil von Unreinigkeiten in Gestalt harzartiger, brauner Massen zurück, und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation erhielt ich vollkommen farbloses Material. Die Krystallform schien, wie auch Baumert erwähnt, je nach der Konzentration der Lösung eine verschiedene zu sein. Ganz besonders gut ausgebildet erhielt ich einmal ca. 4 cm lange, farblose, durchsichtige Nadeln, die, nachdem sie zwischen Filtrierpapier getrocknet, durchaus luftbeständig blieben. Im Uebrigen schienen meist kleine, rhombische, wohl auch tafelförmige Krystalle vorherrschend zu sein. Bezüglich der Beobachtung Siewerts, über den Unterschied der Löslichkeit des Lupinins in kaltem und warmem Wasser, möchte ich erwähnen,

dass bei zunehmender Temperaturerhöhung eine stets stärker werdende Trübung erfolgt, die beim Kochen zur teilweisen Abscheidung des Lupinins in gelben durchsichtigen Tropfen führt. Das darüber stehende Wasser bleibt klar, und nach dem, unter Umschütteln erfolgten Erkalten, tritt wieder vollständige Lösung des abgeschiedenen Lupinins ein.

Am leichtesten löslich fand ich das Lupinin in Aether und Chloroform, ebenso, nur etwas langsamer, in Alkohol, Wasser und Petroläther.

Den Schmelzpunkt fand ich bei mehreren Proben meines aus Petroläther umkrystallisierten Alkaloids zwischen 67 und 68° liegend, also den Angaben von Baumert, bezw. Liebscher entsprechend.

Von dem mir nunmehr zur Verfügung stehenden, durchaus den Stempel unbedingter Reinheit tragenden Lupinin führte ich, zur Feststellung der empierischen Zusammensetzung desselben, folgende Elementaranalysen aus, von denen die ersten vier im offenen, die letzten im Schnabelrohr vorgenommen wurden.

I. 0,2632 g ergaben 0,6867 g CO^2 und 0,2568 g H^2O.
II. 0,2269 g ergaben 0,5957 g CO^2 und 0,2186 g H^2O.
III. 0,238 g ergaben 0,621 g CO^2 und 0,24 g H^2O.
IV. 0,2051 g ergaben 0,5344 g CO^2 und 0,2062 g H^2O.

Diese Analysen ergaben folgende Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff:

	I.	II.	III.	IV.
C.	71,04	71,56	71,00	71,03
H.	10,8	10,66	11,17	11,16

Im Schnabelrohr ausgeführte Analysen:

I. 0,374 g ergaben 0,9818 g CO^2 und 0,3958 g H^2O.
II. 0,3486 g ergaben 0,9122 g CO^2 und 0,3721 g H^2O.
III. 0,4658 g ergaben 1,2166 g CO^2 und 0,4906 g H^2O.
IV. 0,1328 g ergaben 0,3484 g CO^2 und 0,1403 g H^2O.

Die Werte, welche diese Analysen ergaben, sind:

	I.	II.	III.	IV.
C.	71,57	71,34	71,23	71,54
H.	11,73	11,81	11,70	11,67

Eine nach der Dumas'schen Methode zur Ausführung gebrachte Stickstoff-Bestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1609 g Lupinin gaben 16,5 ccm N. bei 15° C. und 750 mm Barometerstand, entspr. 0,0133559 g N. = 8,3% N.

Vergleiche ich die gefundenen Werte unter einander, so ergaben die Analysen im geschlossenen Rohr die brauchbarsten Resultate, und dürfte daher bei der sehr flüchtigen und zugleich schwer verbrennbaren Substanz letzterer Methode der Vorzug zu geben sein. Die von mir

zu den vorerwähnten Analysen verwendete Substanz war stets zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet worden: bei allen Proben war hierbei ein kaum merkbarer Gewichtsverlust zu konstatieren.

Die obigen Zahlen führen, im Einklang mit den Angaben Baumerts zu der Formel: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$.

Für die von den früheren Autoren für das Lupinin aufgestellten Formeln berechnen sich folgende Werte:

Siewert	$C^{10}H^{21}NO$ —	C 70,17	H 12,28	N 8,18
Beyer	$C^{10}H^{23}NO^{2}$ —	63,49	12,16	7,41
Schulz	$C^{10}H^{21}NO^{2}$ —	64,17	11,23	7,48
Liebscher	$C^{10}H^{20}NO$ —	70,59	11,76	8,23

Gefunden durch Analyse der freien Base:

	C	H	N
Siewert	70,01	11,9	—
Schulz	64,06	11,31	7,43
Liebscher	70,85	11,73	—

Von Beyer liegt eine Analyse des Lupinins selbst nicht vor. Gefunden und berechnet für die Formel: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$.

Baumert	Berend	Berechnet
C — 71,51	71,42	71,59
H — 11,61	11,72	11,35
N — 8,10	8,3	7,95

Salze des Lupinins.

Bezüglich der Salze des Lupinins sind, bis auf die Untersuchungen Baumerts, nur sehr dürftige Angaben in der Litteratur zu finden; nur das Platindoppelsalz hat seitens der früheren Forscher ein eingehenderes Studium erfahren. Zur Bestätigung obiger Formel habe ich einige Salze des Lupinins dargestellt und von Neuem untersucht.

Lupininplatinchlorid: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}PtCl^{4} \cdot 2HCl + H^{2}O$. Dieses Salz ist nach Angaben von Beyer,[1]) Siewert,[2]) Schulz,[3]) und Baumert[4]) leicht rein zu erhalten, da es das einzige Platinsalz der Alkaloide der gelben Lupinen ist, welches sich leicht in Alkohol löst. Beyer gründete sogar auf diese Eigenschaft eine Trennungsmethode der beiden Alkaloide der gelben Lupine. Siewert scheint kein reines Salz in Händen gehabt zu haben, wenigstens weist die leichte

[1]) Landwirtschaftl. Versuchsstation 14 (1876).

[2]) Ibidem 12, 306.

[3]) Landwirtschaftl. Jahrbücher 1879.

[4]) L. c.

Zersetzbarkeit des von ihm gewonnenen Doppelsalzes bei ca. 100° darauf hin. Schulz erhielt das Lupininplatinchlorid in grossen, glänzenden, rubinroten, dem klinorhombischem System angehörenden Krystallen.

Baumert stellte das Salz dar, indem er eine salzsaure, wässerige oder alkoholische Lösung des Lupinins mit Platinchlorid vermischt und im Vakuum über Aetzkali langsam verdunsten liess. Einmal umkrystallisiert, erhielt er dieselben vollkommen rein und in der von Schulz schon beschriebenen Krystallform. Ich verfuhr zur Darstellung dieses Doppelsalzes so, dass ich Lupinin in wenig Wasser löste, diese Lösung mit Salzsäure neutralisierte und dann eine berechnete Menge 10% Platinchloridlösung, sowie etwas Alkohol, zugab. Schon nach einem Tage zeigten sich vereinzelte Krystalle, die sich schnell vermehrten. Der Schmelzpunkt dieses Präparates lag bei 163—164°. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

I. 0,25 g ergaben 0,0054 g Wasserverlust bei 105°.
0,2446 g wasserfreies Salz ergab 0,063 Pt.
II. 0,1595 g ergaben 0,0039 g Wasserverlust bei 105°.
0,1156 g wasserfreies Salz ergaben 0,0398 Pt.
III. 0,310 g ergaben 0,0072 g Wasserverlust bei 105°.
0,3028 g wasserfreies Salz ergaben 0,366 g CO^2 und 0,1584 g H^2O.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C	—	—	32,96
H	—	—	5,81
Pt	25,57	25,75	—
H^2O	2,16	2,44	2,32

Diese Werte kommen den von Baumert gefundenen und für die von ihm aufgestellte Formel des Lupininplatinchlorids berechneten sehr nahe:

	Baumert	Berend	Berechnet für
	Gefunden		$C^{21}H^{40}N^2O^2PtCl^4.2HCl+H^2O$
C	32,78	32,95	33,09
H	5,66	5,81	5,51
Pt	25,84	25,66	25,54
H^2O	2,27	2,30	2,30

Lupiningoldchlorid: $C^{21}H^{40}N^2O^2 \, 2HCl \cdot 2AuCl^3$. Dieses Salz wird zuerst von Baumert erwähnt, der dasselbe aus salzsaurem Lupinin durch Fällung in wässeriger Lösung erhielt. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, schied es sich in nadedelförmigen, federartig an einander gereihten Krystallen aus. Das von mir in ähnlicher Weise dargestellte Lupiningoldchlorid krystallisierte in schönen, glänzenden Nädelchen, die sich sternförmig zusammenlagerten. Nach

mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt ich auch einige grössere, rhombische Krystalle, die vollkommen durchsichtig waren. Den Schmelzpunkt dieser letzteren fand ich bei 196—197° liegend, während Baumert ca. 195° angiebt. Das Lupiningoldchlorid bleibt bei 100° unverändert, dagegen färbt es sich bei 105° dunkler und bräunt sich bei weiterer Temperaturerhöhung.

I. 0,1096 g Substanz ergaben 6,0418 g Au.

II. 0,246 g Substanz ergaben 0,0936 g Au.

III. 0,2794 g Substanz ergaben bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohr 0,2485 g CO^2 und 0,1069 g H^2O.

	I.	II.	III.
Au	38,14	38,04	—
C	—	—	24,23
H	—	—	4,24

	Baumert	Berend	Berechnet für
	Gefunden		$C^{21}H^{40}N^2O^2\,2\,HCl\,2\,AuCl^3$
Au	38,18	38,11	38,08
C	24,25	24,23	24,45
H	4,21	4,24	4,07
Cl	27,43	—	27,55

Zur weiteren Bestätigung der Formel $C^{21}H^{40}N^2O^2$ löste ich 0,1 g reines Lupinin in 100 ccm $^1/_{100}$ Norm. Schwefelsäure auf, gab etwas ätherische Jodeosinlösung zu und titrierte die nicht durch das Lupinin gebundene Schwefelsäure mit $^1/_{100}$ Norm. Kalilauge zurück. Verbraucht wurden 43 ccm $^1/_{100}$ Norm. Kalilauge. Durch das Lupinin wurden also 57 ccm $^1/_{100}$ Norm. Schwefelsäure gebunden, entsprechend einer Menge von 0,0279 g H^2SO^4. Zur Bildung von Lupininsulfat $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot H^2SO^4$ sind für 0,1 g Lupinin genau 0,0279 g H^2SO^4 erforderlich. Es dürfte somit auch dieses Resultat die Richtigkeit der Formel $C^{21}H^{40}N^2O^2$ für das Lupinin, bezw. $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot H^2SO^4$ für das neutrale Lupininsulfat beweisen.

Das optische Verhalten des Lupinins und seiner Salze.

Baumert giebt nur an, dass dieses Alkaloid und seine Salze den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenken. Die Ergebnisse meiner mit dem Laurent'schen Apparat ausgeführten Untersuchungen stehen hiermit im Einklang. Je nach der Konzentration der Lösungen ändert sich das spezifische Drehungsvermögen:]

I. 0,79 g reines Lupinin in 25 g Wasser gelöst zeigten im Durchschnitt eine Ablenkung von —1° 50′ im 220 mm-Rohre bei ca. 18°.

$$[\alpha]\,D = \frac{11000}{1,01 \cdot 2,2 \cdot 3,16} = -26^0.$$

II. 0,395 g reines Lupinin in 25 g H^2O gelöst zeigten im Durchschnitt eine Ablenkung von —50′ im 220 mm-Rohre.

$$[\alpha] D = \frac{5000}{1{,}01 \cdot 2{,}2 \cdot 1{,}58} = -23^0 7'.$$

III. 0,1986 g reines Lupinin in 21,05 g H^2O gelöst zeigten im Durchschnitt eine Ablenkung von —25′ im 220 mm-Rohre.

$$[\alpha] D = \frac{2500}{1 \cdot 2{,}2 \cdot 0{,}95} = -20^0.$$

	I.	II.	III.
Lös.	3,16 %	1,58 %	0,95 %
	— 26°	— 23° 7′	— 20°

Salzsaures Lupinin.

I. 0,4 g salzs. Lupinin in 20 g H^2O gelöst zeigten im Durchschnitt eine Ablenkung von —17°.

$$[\alpha] D = \frac{1700}{1{,}01 \cdot 1 \cdot 2} = -14^0 \text{ im 100 mm-Rohre.}$$

Das spez. Drehungsvermögen des salzsauren Lupinins beträgt also in 2 % Lösung: —14°.

Einwirkung von Brom auf Lupinin.

Da es Davis[1]) gelungen war, das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins durch Brom in zwei neue Basen $C^8H^{15}NO$ und $C^7H^{11}NO$ zu zerlegen, versuchte auch ich eine ähnliche Einwirkung des Broms auf das Lupinin zu erzielen. Zu diesem Zweck löste ich ca. 1 g Lupinin in wenig Alkohol, neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure, gab alkoholische Bromlösung (1 : 1) im Ueberschuss zu und liess diese Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunsten. Nach einigen Tagen zeigten sich strahlenförmig aneinandergelagerte Krystalle, die auf einem Filter gesammelt und mit Aether-Alkohol gewaschen wurden. Dieselben waren leicht löslich in Alkohol und Wasser; sie erwiesen sich luftbeständig.

0,1716 g Substanz verloren bei 100° 0,0008 g an Gewicht, welche Differenz wohl nur auf anhaftende Feuchtigkeit zurückzuführen sein dürfte. 0,1708 g der bei 100° konstant gebliebenen Substanz gaben 0,1298 g AgBr, entsprechend 32,32 % Br.

Aus diesen Daten scheint hervorzugehen, dass das vorliegende Salz nur ein nicht ganz reines bromwasserstoffsaures Lupinin von der Formel $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HBr$ war:

Berechnet für $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HBr$	Gefunden
31,12 % Br	32,32 % Br.

---

1) Dieses Archiv 1897, 236.

Um einen weiteren Einblick in die chemische Natur dieses Bromeinwirkungsproduktes zu gewinnen, setzte ich die Lösung desselben mit Chlorsilber um und führte einen Teil derselben in das Gold-, einen anderen Teil in das Platindoppelsalz über. Auf Zusatz von Goldchloridlösung entstand ein flockiger Niederschlag, der umkrystallisiert sich in feinen, nadelförmigen Krystallen ausschied. Dieselben schmolzen bei 194—195° und verloren bei 100° kaum an Gewicht.

0,168 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,064 g Au entsprechend 38,09 % Au.

Dass es sich bei dem analysierten Doppelsalze nur um Lupiningoldchlorid handelte, also eine Einwirkung des Broms in der erhofften Weise nicht stattgefunden hatte, dürfte durch den Goldgehalt sowohl, als auch den Schmelzpunkt bewiesen sein.

Gefunden	Berechnet für $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2\,HCl\,2\,AuCl^3$
38,09 % Au	38,08 % Au.

Ebenso zeigte auch das in wohlausgebildeten Krystallen erhaltene Platinsalz einen dem Lupininplatinchlorid entsprechenden Wasser- und Platingehalt, denn:

0,1588 g Substanz verloren bei etwas über 100° 0,0038 g H^2O.
0,155 g wasserfreie Substanz gaben 0,039 g Pt.

Gefunden	Berechnet für $C^{21}H^{40}N^2O^2PtCl^4 \cdot 2\,HCl + H^2O$
2,38 % H^2O	2,30 % H^2O
25,35 „ Pt	25,54 „ Pt.

Da somit auf diese Weise das Lupinin keine Veränderung erfahren hatte, nahm ich den Versuch der Bromierung in etwas anderer Form vor.

Eine Druckflasche beschickte ich mit 1 g Lupinin, gelöst in Eisessig, und ca. 2 g reinem Brom. Nach etwa dreistündigem Erhitzen im Dampfbade liess ich erkalten und behandelte die intensiv rot gefärbte Flüssigkeit mit Chlorsilber im Ueberschuss. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der klaren Flüssigkeit, verwandelte ich letztere in das entsprechende Goldsalz. Dasselbe setzte sich sofort als voluminöser, flockiger Niederschlag zu Boden und liess sich leicht umkrystallisieren. Die Krystalle zeigten die dem Lupiningoldchlorid entsprechende, nadelförmige Gestalt. Dass es sich thatsächlich um letzteres Salz handelte, zeigte die Schmelzpunkts- und Goldbestimmung. Schmelzpunkt 195,5°.

I. 0,212 g bei 100° getrockneter Substanz erwiesen sich an Gewicht konstant und gaben 0,0811 g Au.

II. 0,198 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0756 g Au.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2\,HCl \cdot 2\,AuCl^3$
38,25 % Au	38,14 % Au	38,08 % Au.

Es war somit auch bei diesem Versuch eine Spaltung des Lupinins nicht erfolgt: ich modifizierte daher den Bromierungsversuch in nachstehender Weise:

Eine Lösung von etwa 2 g Lupinin in Wasser wurde solange mit Bromwasser versetzt, als sich noch eine Abscheidung eines gelblich weissen Niederschlages bemerkbar machte. Derselbe wurde abfiltriert, in Alkohol gelöst und die Lösung zum freiwilligen Verdunstenlassen beiseite gesetzt. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und stellte den erkalteten, ölig aussehenden, gelblich weissen Rückstand über Schwefelsäure und Aetzkalk zur eventuellen Krystallisation. Beide Rückstände erstarrten zu einer hygroskopischen, weissgelblichen Krystallmasse, die weder aus Alkohol, noch Wasser umzukrystallisieren war. Die Lösung dieser Produkte wurde daher mit Chlorsilber umgesetzt und hierauf zur Darstellung der Goldsalze verwendet. Letztere resultierten nach dem Umkrystallisieren als sehr feine, gleichmässig aussehende Krystallnädelchen, welche bei 193° schmolzen.

a. Goldsalz aus dem Rückstand der alkoholischen Lösung:

I. 0,1835 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0702 g Au.

II. 0,346 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,308 g CO^2 und 0,1361 g H^2O.

b. Goldsalz aus dem Rückstand der wässerigen Lösung. Schmelzpunkt 193—194°. Bei 100° war ebenfalls keine Gewichtsabnahme bemerkbar.

III. 0,2461 g gaben 0,0938 g Au.

IV. 0,211 g gaben 0,0808 g Au.

	I.	II.	III.	IV.
Au	38,25	—	38,11	38,29%
C	—	24,27%	—	—
H	—	4,37 „	—	—

Auch aus diesen Daten geht hervor, dass das Lupinin durch die Einwirkung von Brom weder eine Bromierung, noch eine Spaltung erfahren haben konnte, da die beiden obenerwähnten Goldsalze nur Lupiningoldchlorid waren.

Berechnet für		Gefunden im Mittel	
$C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3$		I. u. II.	III. u. IV.
Au	38,08	38,25	38,20
C	24,45	24,27	—
H	4,07	4,37	—

Auch die aus dem Einwirkungsprodukte des Broms auf Lupinin regenerierte freie Base stimmte in allen ihren Eigenschaften mit dem ursprünglichen Lupinin überein.

Einwirkung von rauchender Salzsäure, sowie von Phosphorsäureanhydrid auf Lupinin.

Schon Liebscher[1]) hatte rauchende Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen im geschlossenen Rohr auf das Lupinin einwirken lassen. Die Analysen der bei drei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Platinverbindungen vermochte Liebscher nicht zu deuten, da er von der unrichtigen Formel des Lupinins $C^{10}H^{20}NO$ ausging. Erst Baumert[2]) gelang es, über das Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agentien, genauere Angaben zu machen. Als Resultat seiner Untersuchungen giebt Baumert an:

Wird salzsaures Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid nur so hoch erhitzt, dass dabei Salzsäure nicht ausgetrieben wird, so geht das Alkaloid unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff über in: Oxylupinin $C^{21}H^{40}N^2O^5$. War das Erhitzen aber so stark, dass freie Salzsäure entsteht, oder erhitzt man direkt freies Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid, so resultiert als Hauptprodukt: Anhydrolupinin $C^{21}H^{38}N^2O$, und im letzteren Falle auch: Dianhydrolupinin $C^{21}H^{36}N^2$. Rauchende Salzsäure spaltet bei einer Temperatur von etwas über 200⁰ successive ein und zwei Moleküle Wasser ab und bildet so ebenfalls: Anhydrolupinin und Dianhydrolupinin. Ich habe diese Versuche Baumert's wiederholt, einesteils, um die hierbei entstehenden interessanten Körper einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, anderenteils aber, weil ich mir keine Erklärung für das Entstehen des Oxylupinins bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf salzsaures Lupinin geben konnte. Ich möchte gleich hier vorausschicken, dass mir die Isolierung dieses Oxylupinins nach den Angaben Baumerts nicht gelungen ist.

Etwa 2 g salzsaures Lupinin wurden zu diesem Zwecke im zugeschmolzenen Rohr etwa drei Stunden lang mit Phosphorsäureanhydrid auf 180⁰ erhitzt. Die glasige Masse, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchloridlösung versetzt, ergab nach zweitägigem Stehen über Aetzkalk, kleine tafelförmige Kryställchen.

I. 0,1512 g verloren bei etwa 105⁰ 0,0033 g H^2O; 0,1479 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0376 g Pt.

II. 0,198 g verloren bei 105⁰ 0,0044 g H^2O; 0,1936 g ergaben 0.232 g CO^2 und 0,0965 g H^2O.

	Gefunden	
	I.	II.
Pt	25,42	—
C	—	32,81
H	—	5,66
H^2O	2,18	2,22

[1]) J. Kühns Ber. a. d landw. Inst. d. Univ. Halle. Heft II, S. 68.
[2]) Ann. d. Chemie 214, S. 461, Ber. d. deutsch. chem. Ges.

Diese Werte lassen nur auf Lupininplatinchlorid und nicht auf Oxylupininplatinchlorid schliessen.

Bei einem weiteren Versuch erhitzte ich ebenfalls ca. 2 g salzsaures Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid, jedoch ca. 6 Stunden lang, auf 180⁰. Nach dem Lösen des Röhreninhaltes in Wasser stellte ich das Goldsalz dar. Dasselbe schied sich als flockiger Niederschlag ab; auch nach dem Umkrystallisieren liess sich eine bestimmte Krystallform nicht erkennen.

I. 0,2241 g lufttrockener Substanz gaben 0,0865 g Au.
II. 0,2862 g gaben 0,2601 g CO^2 und 0,1112 g H^2O.
III. 0,2541 g gaben 0,0976 g Au.
IV. 0,181 g gaben 0,0696 g Au.

	I.	II.	III.	IV.
Au	38,59	—	38,41	38,50
C	—	24,77	—	—
H	—	4,41	—	—

Es lassen sich diese Daten nur mit dem Anhydrolupinin $C^{21}H^{38}NO$, bez. mit dem Anhydrolupiningoldchlorid: $C^{21}H^{38}N^2O\,2(HCl \cdot AuCl^3)$ in Einklang bringen:

Gefunden im Mittel		Berechnet für $C^{21}H^{38}N^2O \cdot 2(HCl \cdot AuCl^3)$
Au	38,50	38,79
C	24,77	24,88
H	4,31	3,94

Nach der Angabe von Baumert gelingt es durch Einwirkung von rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf freies Lupinin bei Temperaturen bis etwas über 200⁰, ebenfalls ein. bezw. zwei Moleküle Wasser abzuspalten und so Anhydro-, bezw. Dianhydrolupinin zu erhalten. Ich erhielt durch dreistündiges Erhitzen von rauchender Salzsäure mit freiem Lupinin auf 180⁰ jedoch nur salzsaures Lupinin. Das aus dem Einwirkungsprodukt hergestellte Goldsalz gab folgende Analysenresultate:

I. 0,282 g bei 100⁰ getrocknetes Salz gaben 0,1073 g Au.
II. 0,24 g bei 100⁰ getrocknetes Salz gaben 0,219 g CO^2 und 0,096 H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C^{21}H^{40}N^2O^2\,2(HCl \cdot AuCl^3)$
Au	38,0	—	38,08
C	—	24,45	24,45
H	—	4,27	4,07

Bei einem weiteren Versuch verfuhr ich so, dass ich die Mischung von Lupinin und rauchender Salzsäure einer 6 stündigen Einwirkung bei 200⁰ aussetzte. Es resultierte eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Druck im Rohr war sehr gering; von einer Gasausströmung war nichts zu bemerken. Das durchaus gleichmässige Einwirkungsprodukt dampfte

ich auf ein kleines Volumen ein und stellte dann daraus ein Goldsalz her. Dasselbe fiel sofort flockig aus und liess sich leicht aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren. Die Krystalle waren sehr klein, nadelförmig und durchaus einheitlich. Bei 100° getrocknet verloren dieselben nichts an Gewicht.

I. 0,1991 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0773 g Au.

II. 0,312 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1199 g Au.

III. 0,2660 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2411 g CO^2 und 0,1088 g H^2O.

Diese Analysenresultate

Au	38,82	38,42	—
C	24,68	—	24,69
H	—	—	5,54

liessen das vorliegende Goldsalz als Anhydrolupiningoldchlorid $C^{21}H^{38}N^2O$ 2 (H Cl · Au Cl^3) ansprechen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für Anhydrolupiningoldchl. $C^{21}H^{38}N^2O$ 2 (H Cl · Au Cl^3)	Berechnet für Dianhydrolupiningoldchl. $C^{21}H^{36}N^2$ 2 (H Cl · Au Cl^3)
Au	38,62	38,79	39,49
C	24,69	24,88	25,32
H	4,54	3,94	3,81

In all' den obenerwähnten Versuchen war es somit nicht gelungen, das von Baumert erwähnte Oxylupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^5$, zu erhalten.

Dianhydrolupinin: $C^{21}H^{36}N$.

Diese von dem Lupinin durch den Mindergehalt von zwei Molekülen Wasser sich unterscheidende, sauerstofffreie Base erhielt Liebscher, neben Anhydrolupinin, durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf freies Lupinin bei verschieden hohen Temperaturen.

Baumert giebt drei Methoden an, um diese Base darzustellen:

1. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf freies Lupinin bei 150—200°.
2. Durch Erhitzen von Phosphorsäureanhydrid und freiem Lupinin auf 175—180°.
3. Durch Erhitzen salzsauren Lupinins mit Phosphorsäureanhydrid auf 180°.

C. E. Schulz[1]) glaubte zu diesem sauerstofffreien Alkaloid auch durch Schmelzen von Lupinin mit metallischem Natrium gelangen zu können, analog dem Versuch Wertheims[2]), der auf diese Weise das

[1]) Landw. Jahrb. 1878, S. 37.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 91. 263.

Conhydrin $C^8H^{17}NO$ in Paraconiin $C^8H^{15}N$ überführte. Baumert[1]) hat jedoch diese Ansicht von Schulz widerlegt und nachgewiesen, dass bei dem Behandeln des bei jenem Vorgang zuerst entstandenen Natriumsubstitutionsproduktes mit Wasser, freies Lupinin regeneriert wird. Mir ist die Darstellung des Dianhydrolupinins glatt nur gelungen, wenn ich freies Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid ca. 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzte.

Das Einwirkungsprodukt zeigte sich als eine glasige, harte Masse, die mässig leicht in Wasser löslich war. Nach dem Filtrieren, Eindampfen und Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure, stellte ich sowohl das Gold- als auch das Platinsalz dar. Ersteres resultierte, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, als dicht zusammenhängende, krystallinische Masse. Eine ausgesprochene Krystallform war, der Kleinheit der Krystalle wegen, nicht zu konstatieren.

Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Ein Verlust an Krystallwasser liess sich durch Trocknen bei 100° nicht feststellen.

I. 0,1818 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,073 g Au.

II. 0,2102 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0825 g Au.

III. 0,2476 g bei 100° getrocknet gaben bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohre 0,2295 g CO^2 und 0,0822 g H^2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C^{21}H^{36}N^2 2 (HCl \cdot AuCl^3)$
Au	39,28	39,24	—	39,49 % Au
C	—	—	25,27	25,32 „ C
H	—	—	3,68	3,81 „ H

Dianhydrolupininplatinchlorid: $C^{21}H^{36}N^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$. Ich erhielt dieses Salz in Form kleiner, dunkelroter Krystalle.

0,1962 g der bei etwas über 100° getrockneten Substanz gaben 0,0528 g Pt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	26,91	26,80.

Ueber die weiteren Eigenschaften des Dianhydrolupinins s. S. 279.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lupinin.

Aus dem Verhalten des Lupinins, zwei Moleküle Wasser verhältnismässig leicht abzugeben, schloss Baumert, dass diese Base ihre beiden Atome Sauerstoff in Form von alkoholischen Hydroxylen enthalte. Dies nachzuweisen, gelang Baumert durch Einführung von Acetylgruppen, und zwar sowohl durch Einwirkung von Acetylchlorid, als auch von Essigsäureanhydrid auf Lupinin.[2]) Ich kann diese Be-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 631.

[2]) Lieb. Ann. 224. S. 313.

obachtung nur bestätigen, und zwar durch die Analyse des bisher nicht dargestellten Golddoppelsalzes des Diacetyllupinins.

Etwa gleiche Mengen reines Lupinin und Essigsäureanhydrid wurden mit etwas entwässertem Natriumacetat ca. drei Stunden am aufrecht stehenden Kühler erhitzt. Das erhaltene, gelblich gefärbte Liquidum machte ich hierauf mit festem Natriumhydrat alkalisch und schüttelte alsdann die freie Base mit Aether aus. Den nach dem Verdunsten des Aethers gebliebenen Rückstand säuerte ich mit verdünnter Salzsäure schwach an und versetzte diese Lösung mit Goldchloridlösung. Das gebildete Goldsalz schied sich zuerst als flockiger Niederschlag ab, der aber sehr sehnell krystallinisches Gefüge annahm.

Diacetyllupiningoldchlorid: $C^{21}H^{38}(CH^3CO)^2N^2O^2 2(HCl \cdot AuCl^3)$. Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes lag bei 120°. Ein Versuch, das Salz bei 100°, zur Bestimmung des Gehaltes an Krystallwasser, zu trocknen, wurde wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben unterlassen; ich ging daher bei den folgenden Analysen von dem durch Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk konstant gewordenen Präparate aus.

I. 0,1750 g Substanz gaben 0,06022 g Au.

II. 0,250 g gaben bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohr 0,246 g CO^2 und 0,098 g H^2O.

III. 0,312 g gaben bei der in gleicher Weise ausgeführten Elementaranalyse 0,3011 g CO^2 und 0,1298 g H^2O.

	I.	II.	III.	Berechnet für $C^{21}H^{38}N^2O^2(CH^3CO)^2 2(HCl \cdot AuCl^3)$
Au	35,5	—	—	35,24
C	—	26,8	26,31	26,90
H	—	4,32	4,32	4,12

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf freies Lupinin.

Wenn, wie die Acetylierung dies beweist, in dem Lupinin zwei alkoholische Hydroxylgruppen enthalten sind, so liegt die Vermutung nahe, dass auch ein Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor, wie beispielsweise beim Codein, möglich sein muss. Zur Prüfung dieser Annahme unternahm ich die folgenden Versuche.

In einem trocknen Erlenmeyerschen Kolben wurde 1 g Phosphorpentachlorid mit 5 g Chloroform in Lösung gebracht und, unter Abkühlung, 1 g fein zerriebenes Lupinin allmählich eingetragen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurde die klare, schwach gelbliche Lösung in Wasser gegossen, wodurch das Chloroform sich zuerst intensiv trübte, dann aber durch kräftiges Umschütteln wieder klärte. Da,

nach dem Verdunsten des Chloroforms, kein Rückstand blieb, musste die ganze Menge des eventuell gebildeten Körpers in der wässrigen Flüssigkeit sich befinden. Die beiden Flüssigkeiten wurden nun im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Lösung etwas eingedampft und mit Goldchloridlösung versetzt, worauf ein dicker, alsbald flockig erscheinender Niederschlag sich ausschied. Einen Teil desselben krystallisierte ich aus salzsäurehaltigem Wasser um und erhielt dabei feine Krystallnädelchen. Dieselben zeigten bei 105° keine Gewichtsabnahme und schmolzen bei 195° zu einem gelben Liquidum.

I. 0,189 g lufttrockner Substanz gaben 0,0720 g Au.

II. 0,2646 g gaben 0,1014 g Au.

III. 0,2411 g gaben 0,0914 g Au.

IV. 0,2717 g gaben bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohre 0,2431 g CO^2 und 0,1018 g H^2O.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Au	38,09	38,32	37,9	—
C	—	—	—	24,40
H	—	—	—	4,16

Es lassen diese Daten nicht auf eine Einwirkung des Phosphorpentachlorids in dem gewünschten Sinn schliessen, sondern nur auf Lupiningoldchlorid.

Ich versuchte nunmehr auf anderem Wege zu dem erwähnten Chloro- bezw. Dichlorolupinid zu gelangen. Etwa 2 g Lupinin wurden drei Stunden lang am Rückflusskühler mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Ueberschuss erhitzt, die nach dem Erkalten gebliebene glasige, schwarzbraune Masse in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Den sofort entstandenen käsigen Niederschlag filtrierte ich ab und krystallisierte einen Teil davon aus salzsäurehaltigem Wasser um. Die Krystalle trugen jedoch keinen einheitlichen Charakter; sie waren teils blättchenartig, teils nadelförmig ausgebildet. Von den nachstehenden Analysen sind die beiden ersten mit dem direkt ausgefällten, bei 100° getrockneten Niederschlag, die übrigen mit dem umkrystallisierten Salz ausgeführt.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Au	37,77	37,23	38,34	37,28	—
C	—	—	—	—	24,57
H	—	—	—	—	3,98

Diese Werte lassen kaum auf ein einheitliches Salz schliessen; es handelt sich hierbei anscheinend um ein Gemenge von: Lupiningoldchlorid, Monochlorolupinidgoldchlorid und Dichlorolupinidgoldchlorid.

Bei einer weiteren Probe, wobei Phosphoroxychlorid in starkem Ueberschuss angewandt wurde, fiel auf Zusatz von Goldchloridlösung zu dem mit Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukte, ein harzartig aussehender gelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure einen Schmp. von 38° zeigte und dessen Analyse folgende Resultate gab:

	I.	II.
Au	37,63	—
Cl	—	32,80

Dieses Goldsalz war nur von geringer Beständigkeit; schon bei mehrtägigem Stehen über Aetzkalk verschwand die gleichmässig gelbe Farbe und machte einer braunen Platz. Aus der Mutterlauge dieses Golddoppelsalzes resultierten beim freiwilligen Verdunsten derselben über Aetzkalk noch kleine, sternförmig gruppierte Krystalle, welche in ihrer Zusammensetzung dem Golddoppelsalze des gesuchten Dichlorolupinids entsprachen. Bei 100° gaben dieselben kein Krystallwasser ab; sie bräunten sich jedoch bei etwas höherer Temperatur.

I. 0,1996 g lufttrockener Substanz gaben 0,0739 g Au.

II. 0,1806 g gaben 0,238 g AgCl.

	I.	II.	Berechnet für $C^{21}H^{38}N^2Cl^2, 2(HCl \cdot AuCl^3)$
Au	36,87	—	36,70
Cl	—	32,60	33,23

Nach den vorstehenden Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lupinin die beiden OH-Gruppen dieser Base durch Chlor ersetzt werden. Das hierbei gebildete Dichlorolupinid: $C^{21}H^{38}N^2Cl^2$, scheint jedoch nur von einer geringen Beständigkeit zu sein, es sind daher die Versuche, von dieser Verbindung ausgehend, zu dem Dianhydrolupinin, bezw. zu einer Base der Formel $C^{21}H^{40}N^2$ zu gelangen, vorläufig abgebrochen worden.

Einwirkung von Methyljodid auf Lupinin und Dianhydrolupinin.

Aus dem Verhalten des Lupinins gegen Aethyljodid, welches Siewert sowohl, als auch Baumert[1]) bereits studierten, geht hervor, dass dieses Alkaloid eine tertiäre Base ist. Es schien mir von Interesse zu sein, auch das bezügliche Verhalten gegen Methyljodid zu untersuchen, um im Anschluss hieran das bisher nach dieser Richtung hin noch nicht geprüfte Dianhydrolupinin zu studieren. Zu diesem Zwecke

1) Habilitationschr. Halle 1881.

löste ich zunächst 2 g Lupinin in etwas Methylalkohol, gab die drei- bis vierfache Menge Jodmethyl zu und erhitzte diese Mischung etwa vier Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit gleichmässig zu einer weissen, krystallinischen Masse. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich schön ausgebildete, anscheinend rhombische, wasserhelle Krystalle. Dieselben enthielten kein Krystallwasser.

I. 0,1850 g lufttrockener Substanz gaben 0,1374 g AgJ.

II. 0,3100 g gaben 0,494 g CO^2 und 0,2121 g H^2O.

III. 0,1681 g gaben 0,2659 g CO^2 und 0,1086 g H^2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C^{21}H^{40}N^2O^2(CH^3J)^2$
J	39,83	—	—	39,93
C	—	43,45	7,58	43,39
H	—	43,13	7,17	7,23

Es hat somit auch bei der Einwirkung des Methyljodids auf Lupinin eine Addition von zwei Molekülen Jodmethyl stattgefunden, wie dies bereits durch Baumert für Jodaethyl nachgewiesen wurde.

Wie bei dem Lupinin, suchte ich auch einen Einblick in das Verhalten des Dianhydrolupinins bei der Einwirkung von Methyljodid zu gewinnen. Zu diesem Zwecke liess ich zunächst in der früher angegebenen Weise Phosphorsäureanhydrid auf freies Lupinin zirka 6 Stunden bei 200° einwirken. Das Reaktionsprodukt, in wenig Wasser gelöst, wurde alsdann mit Natronhydrat alkalisch gemacht und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene, gelbliche Liquidum, welches nicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte, erwies sich durch das daraus dargestellte Goldsalz, als reines Dianhydrolupinin. Dasselbe brachte ich in eine Druckflasche, gab etwa die dreifache Menge Methyljodid zu und erhitzte das Gemisch sechs Stunden lang im Dampfbade. Das Einwirkungsprodukt zeigte sich nach dem Erkalten als eine braune, gleichmässige Flüssigkeit, die, nachdem sie zu einem dicken Extrakt eingedampft war, über Schwefelsäure und Aetzkalk aufbewahrt wurde. Da sich auch nach wochenlangem Stehen keine Krystallisation zeigte, löste ich die zähe Masse in verdünntem Alkohol, und erhitzte auf dem Dampfbade die Lösung solange mit Chlorsilber, bis alles Jod durch Silber gebunden war. Die filtrierte Flüssigkeit, auf ein kleines Volumen eingedampft, und mit Goldchloridlösung versetzt, ergab einen gelben, allmählich krystallinisch aussehenden Niederschlag.

Derselbe zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 180° und hatte kein Krystallwasser.

I. 0,2458 g lufttrockener Substanz gaben 0,2411 g CO^2 und 0,0982 g H^2O.
II. 0,2646 g gaben 0,1014 g Au.
III. 0,1666 g gaben 0,0645 g Au.

	I.	II.	III.	Ber. f. $C^{21}H^{36}N^2(CH^3)^2 2(HCl \cdot AuCl^3)$
Au	—	38,32	38,59	38,26
C	26,74	—	—	26,87
H	4,44	—	—	4,47.

Diese Daten lehren, dass durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dianhydrolupinin, ebenso wie beim Lupinin, eine Addition von zwei Molekülen Jodmethyl stattgefunden hat. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch das Dianhydrolupinin, ebenso wie das Lupinin, eine tertiäre Base ist.

B. Das Lupinidin: $C^8H^{15}N$.

Wie schon erwähnt, bediente ich mich bei der Darstellung der in den Samen der gelben Lupine enthaltenen beiden Alkaloide, insbesondere bei der Trennung derselben, zunächst der Baumert'schen Methode, welche auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Lupinidins in absolutem Alkohol beruht. Später schied ich jedoch das Lupinidin als in kaltem Wasser unlösliches Lupinidinquecksilberchlorid ab. Um zu letzterem Verfahren direkt die Rohalkaloidlösung verwenden zu können, ist es zweckmässig, daraus durch Bleiacetatlösung zuerst die Eiweissstoffe, sowie die sonstigen Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff, sowie dem Verjagen des ersteren setzt man sofort Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss zu. Das abgeschiedene Lupinidinquecksilberchlorid sammelt man auf einem Filter, suspendiert dasselbe in salzsäurehaltigem Wasser und sättigt die Mischung mit Schwefelwasserstoff. Alsdann wird das ausgefällte Quecksilbersulfid abfiltriert und das Filtrat, welches das Lupinin nunmehr als salzsaures Salz enthält, auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus diesem Rückstande, den man hierauf mit Natronlauge alkalisch macht, schüttelt man schliesslich mit Aether die freie Base aus. Dieselbe stellt in diesem noch nicht vollkommen reinen Zustande eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit dar. Säuert man dieses, noch unreine Lupinidin mit Salzsäure von neuem an und wiederholt in der oben erörterten Weise die Behandlung mit Quecksilberchlorid, so resultiert schliesslich das Alkaloid als schwach gelblich gefärbtes Liquidum. Die daraus hergestellten Salze trugen sämtlich den Stempel der Reinheit. Das reine Lupinidin, von oben erwähntem Aussehen, hat jedoch keineswegs, wie Liebscher und Baumert erwähnen, einen unangenehmen, schierlingsartigen Geruch, sondern erinnert in seinem Geruche, ebenso wie das Lupinin, an Fruchtäther. Allerdings verändert sich der Ge-

ruch des Lupinidins allmählich, besonders, wenn es dem Licht und der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dann die von Baumert erwähnten Eigenschaften an. Eine Krystallbildung bei dem Lupinidin, welche von Liebscher[1]) und Baumert[2]) erwähnt wird, konnte ich nicht konstatieren. Auch Baumert selbst konnte die erwähnte Beobachtung nur an der, von Liebscher ihm zur Verfügung gestellten Probe machen.

Lupinidinsulfat: $C^8H^{15}N \cdot H^2SO^4$. Dieses bereits von Baumert analysierte Salz stellte ich aus dem durch Fällung mit Quecksilberchlorid erhaltenen, reinen Lupinidin derart her, dass ich letzteres mit überschüssiger, reiner Schwefelsäure (1 : 1) mischte und dann absoluten Alkohol in kleinen Portionen, unter kräftigem Umrühren zugab. Sehr bald schied sich ein durchaus weisses Krystallmehl aus, welches, auf dem Saugfilter mit absolutem Alkohol von anhaftender Schwefelsäure befreit, zwischen Filtrierpapier und später über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt dieses Sulfats liess sich nicht bestimmen, da bei ca. 180° eine Verkohlung des Salzes stattfand. Krystallwasser war nicht vorhanden.

I. 0,401 g lufttrockener Substanz gaben 0,4192 g $BaSO^4$.
II. 0,1966 g gaben 0,2061 g $BaSO^4$.
III. 0,3611 g gaben 0,5681 g CO^2 und 0,2562 g H^2O.

	I.	II.	III.	Ber. f. $C^8H^{15}N \cdot H^2SO^4$.
C	—	—	42,90	43,04
H	—	—	7,88	7,62
SO^3	35,79	35,99	—	35,87.

Nach diesen Daten dürfte die dem vorliegenden Sulfat von Baumert zuerteilte Formel $C^8H^{15}N \cdot H^2SO^4$ wohl die richtige sein.

Lupinidinplatinchlorid: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$. Dieses Salz wird von den meisten der früheren Autoren als besonders charakteristisch für das Lupinidin bezeichnet. Ich erhielt dasselbe beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung zunächst als hellgelben, sich schnell zu Boden setzenden Niederschlag, den ich alsdann aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte. Die sich hierbei ausscheidenden Krystalle schienen dem rhombischen System anzugehören und waren von intensiv roter Farbe. Den Schmelzpunkt fand ich bisweilen bei 227°, doch zersetzte sich meist das Salz ohne vorheriges Schmelzen. Den Krystallwasserverlust fand ich den Angaben Baumerts durchaus entsprechend.

---

[1]) J. Kühns Ber. d. landw. Inst. Halle 270.
[2]) Lieb. Ann. 225. S. 365 u. ff.

und zwar wird der Gewichtsverlust erst bei 135° konstant. Eine Reihe von Analysen bestätigten weiter die Richtigkeit der Angaben obigen Autors.

I. 0,3640 g bei 135° getrocknet, verloren 0,019 g an Gewicht; 0,3450 g wasserfreier Substanz gaben 0,1018 g Pt.

II. 0,2411 g verloren bei 135° 0,0125 g H^2O; 0,2286 g wasserfreier Substanz gaben 0,0672 Pt.

III. 0,1966 g verloren bei 135° 0,0102 g H^2O; 0,1864 g wasserfreier Substanz gaben 0,0546 g Pt.

IV. 0,269 g wasserfreier Substanz gaben 0,2899 g CO^2 und 0,1188 g H^2O.

V. 0,3121 g wasserfreier Substanz gaben 0,3351 g CO^2 und 0,1411 g H^2O.

Diese Daten entsprechen im Mittel der Formel: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt	29,50	29,39	29,29	—	—	29,49
C	—	—	—	29,39	29,31	29,11
H	—	—	—	4,90	4,70	4,85
H^2O	5,22	5,18	5,18	—	—	5,20.

Lupinidingoldchlorid: $C^8H^{15}N \cdot HCl \cdot AuCl^3$. Das Goldsalz dieser Base stellte ich her, indem ich eine salzsaure Lupinidinlösung mit Goldchlorid versetzte. Es entstand hierbei sofort ein gelber, voluminöser, alsbald käsig aussehender Niederschlag, der sich beim Erwärmen in salzsäurehaltigem Wasser leicht auflöste. Baumert[1]) hatte sich ebenfalls mit diesem Salz beschäftigt, doch trat nach seinen Angaben, beim Versuch, das Präparat umzukrystallisieren, unter Abscheidung von Gold, Zersetzung ein. Dies gelang mir jedoch zu vermeiden, indem ich beim Umkrystallisieren nur solange erwärmte, bis eben Lösung eingetreten war, dann rasch filtrierte und erkalten liess. Ich erhielt auf diese Weise das Salz in kleinen, gelben, nadelförmigen Kryställchen, die ich nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier, über Schwefelsäure aufbewahrte. Den Schmelzpunkt des Lupinidingoldchlorids fand ich bei 189° liegend. Beim Versuch, den eventuellen Krystallwassergehalt zu bestimmen, zersetzte sich das Salz unter Abscheidung von Gold.

I. 0,2788 g lufttrockener Substanz gaben 0,1176 g Au.

II. 0,2111 g lufttrockener Substanz gaben 0,0896 g Au.

III. 0,2574 g lufttrockener Substanz gaben 0,1938 g CO^2 und 0,0866 g H^2O.

IV. 0,3452 g gaben 0,2598 g CO^2 und 0,1112 g H^2O.

	I.	II.	III.	IV.	Ber. f. $C^8H^{15}N \cdot HCl \cdot AuCl^3$
Au	42,18	42,44	—	—	42,30
C	—	—	20,53	20,52	20,66
H	—	—	3,73	3,57	3,65.

1) Lieb. Ann. 225 S. 365.

Lupinidinquecksilberchlorid: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot HgCl^2$. Dieses sehr charakteristische und leicht zu reinigende Lupinidindoppelsalz schied sich beim Versetzen von Lupinidinhydrochloridlösung mit Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss als ein weisser Krystallbrei ab, den ich zunächst auf einem Vakuumfilter sammelte und mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion auswusch. Derselbe erwies sich als fast unlöslich in kaltem, dagegen als löslich in heissem Wasser, woraus er als vollkommen gleichmässig weisses Krystallpulver resultierte. Bei 100° zeigte das Salz keinen Gewichtsverlust, beim Erhitzen auf etwa 200° zersetzte es sich unter Schwärzung.

I. 0,2710 g lufttrockenes Salz gaben 0,1058 g HgS und 0,2628 g AgCl.

II. 0,1891 g lufttrockener Substanz gaben 0,0737 g HgS und 0,1916 g AgCl.

	I.	II.	Ber. f. $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot HgCl^2$
Hg	33,65	33,80	33,67
Cl	23,98	23,75	23,90

Demnach dürfte dem Lupinidinquecksilberchlorid die Formel: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot HgCl^2$, zukommen.

Jodwasserstoffsaures Lupinidin: $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$. Baumert[1]) erhielt dieses Salz als rötlich-weissen Niederschlag, als er eine konzentrierte wässerige Lösung von salzsaurem Lupinidin mit einer kalt gesättigten Jodkaliumlösung versetzte. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, schied sich das Salz dann in feinen, glänzenden Blättchen ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung im Vakuum, bildete das Salz Krystalle von alaunartigem Habitus, die zuerst farblos, durchsichtig waren, bald aber ganz undurchsichtig wurden. Nach erneutem Umkrystallisieren blieben jedoch diese Krystalle glashell. Die Analyse dieses Salzes führte Baumert zu der Formel: $C^8H^{15} \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$. Da mir die Darstellung eines jodwasserstoffsauren Salzes des Lupinidins von der Formel: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$, gelungen war, versuchte ich auch das Hydrojodid Baumerts darzustellen, indem ich nach Angabe dieses Forschers schwefelsaures Lupinidin in konzentrierter wässeriger Lösung mit kalt gesättigter Jodkaliumlösung versetzte. Es entstand hierdurch ein gelbroter Niederschlag, der sich in heissem Wasser löste und nach dem Erkalten in Form glänzender Blättchen wieder abschied. Nach kurzer Zeit aber beobachtete ich die Bildung von Perjodiden; gleichzeitig schied sich Kaliumsulfat aus. Ich trennte daher die in Alkohol sich leicht lösenden Jodverbindungen von dem sich dabei abscheidenden Kaliumsulfat und erhielt, nach dem Verdunsten des Alkohols, in der That von neuem die obenerwähnten, blättchenförmigen Krystalle. Nach dieser Behandlung zersetzten sich

[1]) Lieb. Ann. S. 225, S. 375.

dieselben jedoch, unter Bildung von Perjodiden, noch rascher als vorher, sodass eine Analyse derselben wenig aussichtsvoll erschien. Ich suchte daher zu diesem Hydrojodid zu gelangen, indem ich eine salzsaure Lupinidinlösung mit Jodkaliumlösung versetzte. Hierbei trat ebenfalls sofort eine gelblichweisse Ausscheidung auf, die aus heissem Wasser umkrystallisiert, schön ausgebildete, aneinandergelagerte, glänzendweisse Krystallblättchen lieferte. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Daten:

I. 0,3326 g verloren bei 100° 0,0103 g H^2O, 0,3227 g wasserfreier Substanz gaben 0,3011 g AgJ.

II. 0,2112 g verloren bei 100° 0,0064 g H^2O; 0,2948 wasserfreies Salz gaben 0,1899 g AgJ.

	I.	II.	Ber. f. $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$
J	50,44	50,10	50,19 %
H^2O	30,06	3,03	3,03 %

Diese Werte stimmen mit den von Baumert für die Formel $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$ gefundenen überein.

Basisch jodwasserstoffsaures Lupinidin: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$. Dieses Salz erhielt Baumert[1]) bei der Einwirkung von Aethyljodid auf freies Lupinidin; eine genaue Analyse desselben ist jedoch von diesem Forscher nicht ausgeführt worden. Mir gelang die Darstellung des fraglichen Jodids folgendermassen: Einen Teil des mit Aether ausgeschüttelten, sirupartigen Alkaloidgemisches, aus dem der grösste Teil des Lupinins bereits auskrystallisiert war, versetzte ich im Ueberschuss mit starker Jodwasserstoffsäure, rührte tüchtig durch, verdünnte mit Wasser und erhitzte diese Lösung auf dem Dampfbade. Nach dem Erkalten fand sich am Boden des Gefässes eine blättrige fest zusammenhängende Krystallmasse, die ich auf einem Saugfilter sammelte. Das Filtrat, auf ein kleines Volumen eingedampft, ergab nach dem Erkalten eine neue Menge dieses Salzes. Diese Krystalle erwiesen sich als in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich das Salz in grossen blättrigen, zum Teil rosettenartig an einander gelagerten, undurchsichtigen Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte sich neben der ersten, eine zweite Krystallform in Gestalt durchsichtiger Rhomben. Später fand ich jedoch, dass in verdünnten Lösungen letztere, in konzentrierten dagegen erstere Form gebildet wurde. Beide Modifikationen zeigten denselben Schmelzpunkt: 230°, und erwiesen sich auch in ihrem übrigen Verhalten als vollkommen identisch. Ueber Schwefelsäure kurze Zeit

[1]) Lieb. Ann. 227 S. 207.

getrocknet, hielten sie sich unverändert, auch bei 100° getrocknet erlitten sie keine Gewichtsabnahme. Ich analysierte zuerst die blättchenförmigen, und dann die rhombischen Krystalle.

I. 0,1868 g lufttrockener Substanz gaben 0,1167 g AgJ.
II. 0,2002 g gaben 0,1244 g AgJ.
III. 0,2420 g gaben 0,1504 g AgJ.
IV. 0,1882 g gaben 0,1169 g AgJ.
V. 0,2861 g gaben im Bleichromatrohr mit vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0,5364 g CO^2 und 0,2116 g H^2O.
VI. 0,2051 g gaben 0,3841 g CO^2 und 0,1517 g H^2O.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Ber. f. $(C^8H^{15}N)^2HJ$.
J	33,72	33,54	33,59	33,55	—	—	33,59
C	—	—	—	—	51,10	51,07	50,79
H	—	—	—	—	8,76	8,21	8,20

Diese Daten dürften somit der Formel $(C^8H^{15}N)^2HJ$, also einem basisch jodwasserstoffsauren Lupinidin entsprechen.

Dass es sich in der That um ein Lupinidinsalz handelte, bewies mir der Umstand, dass nach dem Umsetzen des Jodids mit Chlorsilber, durch Fällung mit Platinchloridlösung Lupinidinplatinchlorid resultierte, dessen Analyse folgendes Resultat ergab:

I. 0,1764 g verloren bei 135° 0,0092 g H^2O.
0,1672 g wasserfreier Substanz gaben 0,0496 g entspr. 29,66 % Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$
Pt	29,66	29,49
H^2O	5,21	5,17

Einwirkung von Jodalkyl auf freies Lupinidin.

Schon Siewert[1]) hatte versucht, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das aus dem Samen der gelben Lupine isolierte „flüssige Basengemisch" bei 125°, einen Einblick in den chemischen Charakter des Lupinidins zu erhalten. Das Ergebnis der Siewertschen Versuche war: Eine Einwirkung scheint nicht stattgefunden zu haben. Der Röhreninhalt sonderte sich in zwei Schichten, eine schwere dunkelrote und eine leichte, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Erstere erstarrte beim Abkühlen auf 10° zu einer Krystallmasse, während die letztere nach dem Verdunsten einen in Aether löslichen Rückstand hinterliess, der stark alkalisch reagierte.

Baumert[2]), der sich ebenfalls in einer Reihe von Versuchen mit obiger Frage eingehend beschäftigte, bestätigt die Angabe Siewerts. Er glaubte dabei die Thatsache beobachtet zu haben, dass das Alkaloid

1) Landw. Vers. Stat. 12. 306 u. ff.
2) Lieb. Ann. 227. S. 207.

mit Aethyljodid, selbst unter wechselnden Zeit- und Temperaturverhältnissen, stets nur teilweise damit in Reaktion tritt, so dass sich neben dem Einwirkungsprodukt, freies Aethyljodid, sowie freie Base vorfindet. Baumert führte seine Versuche in einer Druckflasche aus, indem er anfänglich im Dampfbade erhitzte, später die Einwirkung, ca. 10 Stunden lang, in der Kälte vor sich gehen liess.

Das unveränderte Aethyljodid destillierte er ab, schüttelte die ausgeschiedene Krystallmasse mit alkoholfreiem Aether, behufs Entfernung des freien Lupinidins, welches er durch Darstellung des Platindoppelsalzes als solches charakterisierte, und krystallisierte den festen Anteil des Reaktionsproduktes aus heissem Wasser um. Es resultierten hierbei wasserhelle Krystalle, aus denen sich durch Alkalihydrat und darauf folgendes Ausschütteln mit Aether, reines Lupinidin isolieren liess, aus welchem wiederum Lupinidinplatinchlorid erhalten werden konnte. Bezüglich der Krystallform, beobachtete Baumert drei verschiedene Reaktionsprodukte.

1. Weisse, nadelförmige Krystalle,
2. eine weisse, blätterige Krystallmasse,
3. wasserhelle, wohlausgebildete Krystalle.

Aus drei Jodbestimmungen der erwähnten, verschiedenartigen Produkte, erhielt Baumert einen mittleren Jodgehalt von 35.35%. Eine Elementaranalyse führte Baumert nicht aus, er suchte sich nur noch durch das Ausschütteln der freien Base zu vergewissern, ob thatsächlich Lupinidin oder ein Alkyladditionsprodukt desselben vorlag. Hierbei kam er dann zu dem Schluss, dass das betreffende, durch Alkalihydrat zersetzbare Produkt vielleicht ein basisch jodwasserstoffsaures Lupinidinsalz sei, welches in der Zusammensetzung der Formel $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$ entspricht. Dass es sich in der That im vorliegenden Fall um letzteres handele, glaubte Baumert noch aus dem Umstand folgern zu dürfen, dass der Jodgehalt von 35,35% sich nach jedem Umkrystallisieren der Substanz verminderte. Beim Eindampfen der Mutterlauge hatte Baumert ausserdem noch eine weissliche Krystallmasse erhalten, die durch Alkalihydrat nicht zerlegbar war und bei der Analyse Daten ergab, die auf ein äthyliertes Lupinin hinwiesen. Es handelte sich somit hierbei nur um ein Gemenge von Lupinin und Lupinidinverbindungen, wie auch ich dies bei dem ersten meiner diesbezüglichen Versuche, bei welchem kein vollständig einheitliches Lupinidin angewendet worden war, feststellen konnte. Da häufig Jodmethyl auf Alkaloide glatter reagiert als Jodäthyl, so verwendete ich ersteres, um die Frage nach dem Verhalten des Lupinidins gegen Jodalkyl zu entscheiden, und zwar erhitzte ich vollkommen reines, aus Lupinidinquecksilberchlorid dargestelltes Lupinidin in einer

Druckflasche mit einem Ueberschuss von Jodmethyl etwa drei Stunden lang im Dampfbad. Das Reaktionsprodukt erwies sich als eine gelbbraune Flüssigkeit; auf dem Dampfbade von überschüssigem Methyljodid befreit, erstarrte der grösste Teil der Masse nach dem Erkalten zu einem gelblichen Krystallbrei, den ich auf einem Vakuumfilter sammelte und mit Aether auswusch. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Eindampfen nur noch einige Krystallflitter; auch nach dem vollständigen Verjagen des Lösungsmittels verblieb ein kaum bemerkenswerter Rückstand. Auch bei einem zweiten Versuch gelang es mir nicht die Beobachtung Baumerts zu bestätigen, dass bei der Einwirkung von Jodalkyl stets nur ein Teil des Lupinidins in Reaktion zu treten vermöge, dass also immer freies Lupinidin noch im Reaktionsprodukt enthalten sei. Ich habe dies nur einmal beobachtet, als ich kein reines Lupinidin zur Anwendung brachte, wobei sich auch das Methyljodidderivat des Lupinins in dem Einwirkungsprodukt vorfand. Bei den mit reinem Materiale angestellten Versuchen erhielt ich in beiden Fällen, neben freiem Jodmethyl, ein vollkommen einseitliches, nur in der Krystallform verschiedenes Salz. Auch die letztere Verschiedenheit wurde hinfällig, nachdem ich durch die Analyse nachgewiesen hatte, dass das vorliegende Salz identisch mit dem von mir oben erwähnten basisch jodwasserstoffsauren Lupinidin ist, welches, wie dort erörtert, je nach der Konzentration des Lösungsmittels, verschiedene Krystallform zeigt.

Meiner Ansicht nach dürfte die Differenz in den Resultaten der Jodbestimmung, sowie auch die übrigen Beobachtungen Baumerts, lediglich ihre Erklärung darin finden, dass dieser Forscher kein vollkommen reines Lupinidin zur Anwendung brachte. Von den folgenden Analysen ist I. mit blättchenförmigen, II. und III. mit rhombischen Krystallen ausgeführt.

I. 0,1821 g lufttrockener Substanz gaben 0,1121 g AgJ.

II. 0,1444 g lufttrockener Substanz gaben 0,0898 g AgJ.

III. 0,1992 g gaben bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohre mit vorgelegter Silberspirale 0,3711 CO^2 und 0,1542 g H^2O.

	I.	II.	III.	Ber. f. $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$
J	33,26	33,67	—	33,59
C	—	—	50,80	50,79
H	—	—	8,60	8,20

Um weiter die Ueberzeugung zu gewinnen, dass es sich im vorliegenden Falle in der That nur um ein Lupinidinsalz handele, setzte ich eine Probe davon mit Chlorsilber um und stellte dann aus dem salzsauren Filtrate das Platinsalz dar. Dasselbe erwies sich durch eine Wasser- und Platinbestimmung als vollkommen identisch mit Lupinidinplatinchlorid.

0,1488 g verloren bei 135° 0,0078 g H^2O entspr. 5,23 % H^2O.

0,1410 g wasserfreier Substanz gaben 0,0414 g entspr. 29,36 % Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$.
H^2O	5,23	5,17
Pt	29,36	29,49.

Es hat demnach die Einwirkung von Methyljodid auf das Lupinidin kein Produkt ergeben, welches Aufschluss über die Frage, ob dieses Alkaloid eine primäre, sekundäre oder tertiäre Base ist, geben konnte.

Ein Versuch, das Lupinidin durch Einwirkung von Brom zu bromieren, bezw. zu spalten, führte zu keinem Resultat. Das in der Druckflasche, nach dem Erhitzen von alkoholischer Bromlösung mit reinem Lupinidin, erhaltene Reaktionsprodukt ergab nach dem Umsetzen mit Chlorsilber durch Platinchloridlösung nur Lupinidinchloroplatinat, wie folgende Wasser- und Platinbestimmung zeigt:

0,1864 g gaben bei 135° 0,0096 g entspr. 5,15 % H^2O Verlust.

0,0519 g wasserfreier Substanz gaben 0,0519 g entspr. 29,35 % Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C^8H^{15}N)^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$
H^2O	5,15	5,17
Pt	29,35	29,49.

Eine Einwirkung des Broms auf das Lupinidin war somit nicht erfolgt.

Das eigentümliche Verhalten des Lupinidins, ein einfach jodwasserstoffsaures Salz: $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}HO$, sowie ein basisches Jodid: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$, zu bilden, legten die Vermutung nahe, dass dem Lupinidin nicht die einfache Formel $C^8H^{15}N$, sondern die doppelte $C^{16}H^{30}N^2$, zukomme. Zur Aufklärung dieser wichtigen Frage, führte ich nach dem Raoult'schen Verfahren mittelst des Beckmann'schen Apparates einige Bestimmungen der Molekulargrösse des einfach jodwasserstoffsauren Lupinidins $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$ aus. Als Lösungsmittel benutzte ich Wasser und zwar 16,531 g. Verwendet wurden 0,1220 g jodwasserstoffsaures Lupinidin. Die molekulare Depression betrug 0,060. Hieraus berechnet sich nach der Formel $m = \frac{c \cdot p}{\Delta \cdot l}$, wo c eine konstante (für Wasser 19), p die Menge der angewendeten Substanz, Δ die mol. Depression, l die Menge des Lösungsmittels ist, die Molekulargrösse $= \frac{19 \cdot 0.122}{0.06 \cdot 16.5319} \cdot 100 =$ **233**. Bei einer zweiten Bestimmung kamen 0,4095 g des Jodids und 21,009 g Wasser zur Anwendung. Die Depression betrug 0,18; demnach die Molekulargrösse $= \frac{19 \cdot 0.4095}{0.18 \cdot 21.009} \cdot 100 =$ **257**. Da für die Formel $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2}H^2O$ das Molekulargewicht = 261,5 ist, so dürfte nach obigen Bestimmungen diese Formel die richtige sein. Durch die Feststellung dieser That-

sache, sowie durch die Analysen der beiden jodwasserstoffsauren Salze, dürfte somit auch endgültig bewiesen sein, dass das Lupinidin eine sauerstofffreie Base ist und ihm die einfache, empirische Formel: $C^8H^{15}N$, zukommt. Die gleiche empirische Zusammensetzung kommt noch einigen dem Coniin nahestehenden Basen zu, wie beispielsweise dem „Paraconiin“ sowie den verschiedenen „Coniceïnen“. Soweit es sich nach den vorliegenden Litteraturangaben beurteilen lässt, ist jedoch das Lupinidin mit keiner dieser Basen identisch. Ob irgend welche nähere Beziehungen zwischen denselben obwalten, mag zunächst dahingestellt bleiben. Die Oxydationsversuche, welche ich mit Baryumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung ausführte, haben bisher hierfür keinen Anhalt geliefert.

Bezüglich des Verhaltens des Lupinidins, bezw. dessen Salzen gegen den polarisierten Lichtstrahl ist zu bemerken, dass die von mir untersuchten Salze: das schwefelsaure Lupinidin, das salzsaure Lupinidin, das jodwasserstoffsaure Lupinidin alle denselben stark nach links ablenken.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Ueber die Bisabol-Myrrha.

Von W. Tucholka.

(Eingegangen den 13. V. 1897.)

Neben der offizinellen Myrrha, die in Arabien und in Afrika in den Küstengegenden der Somaliländer von mehreren Commiphora-Arten gesammelt wird[1]), existiert noch eine andere, vielleicht sogar noch mehrere Sorten. Ueber diese zweite Sorte, die bei den Somali

---

[1]) Schweinfurth, Ber. d. pharm. Ges. 1893, p. 218.
Flückiger, Pharmakognosie 3. Aufl., p. 43.

Habaghadi, weibliche Myrrha, bei den Arabern Bisabol (Baisabol, Mhaisabol von sanskr.: Mehisha Büffel und mol, bol Myrrha) heisst, sind unsere Kenntnisse bisher ausserordentlich geringe. Wir wissen, dass sie mehr aus dem Innern der Somaliländer, aus dem Ogadeen, stammt, dass sie fast vollständig nach Indien geht und von dort nach China ausgeführt wird.[1]) Endlich ist es bekannt, dass sie die für die offizinelle, die Herabol-Myrrha, charakteristischen Reaktionen, z. B. Rotfärbung des ätherischen Auszuges mit Bromdampf, nicht giebt. —

Im Jahre 1896 erhielt Herr Professor Dr. Hartwich von Herrn Professor Dr. Keller eine Probe einer Myrrha, die letzterer auf seiner Reise in die Somaliländer 1891[2]) im Lande der Habar-Junis von einer aus dem Ogadeen nach Norden (Berbera) ziehenden Karawane gekauft hatte. Die Vermutung, dass es sich hier um die seltene Bisabol-Myrrha handeln könne, bestätigte sich und auf Veranlassung von Herrn Prof. Hartwich unternahm ich eine Untersuchung der Droge, soweit eine solche mit dem nicht sehr erheblichen Quantum (fast 2 Kilo) möglich war. Im nachfolgenden berichte ich im Auszuge über die Resultate meiner Untersuchung, indem ich wegen des Spezielleren auf meine gesondert im Druck erscheinende Arbeit verweise.

Die Droge bestand aus Stücken von höchstens Nussgrösse, die häufig mit einander verklebt waren. Die Farbe variiert von hellgelb bis braunschwarz, die helleren Stücke sind matter, die dunkleren glänzender. Der Geruch ist weniger angenehm wie bei der echten Myrrha, schärfer, im Geschmack lässt sich ein Unterschied nicht konstatieren.

Da das Ausbleiben der oben erwähnten Reaktion wohl genügt, zu erkennen, ob irgend eine Myrrha Herabol ist oder nicht, aber keinen positiven Anhalt für Erkennung des Bisabol giebt, so habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um eine Reaktion, die die Erkennung der Bisabol ermöglicht, ausfindig zu machen. Ich bin dabei zu folgendem Resultat gelangt:

Sechs Tropfen eines Petrolätherauszuges (1 : 15) in einem Reagenzglase mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm konz. Schwefelsäure geschichtet, zeigen an der Berührungsstelle sofort eine schön rosarote Zone, nach kurzer Zeit ist die ganze Eisessigschicht rosa, welche Farbe

---

[1]) Report by Dr. M. C. Cooke on the Gums, Resins, Oleo-Resins and resinous Produits in the India Museum. London 1874, p. 68.

[2]) Globus, Bd. LXIX, No. 32 ff.

längere Zeit bleibt. Es ist wichtig, den Petrolätherauszug nicht konzentrierter zu nehmen, da sonst die Farbe mehr braun wird.

Bei gleichen Versuchsbedingungen giebt die Herabol eine nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht, die an Intensität nicht zunimmt, die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigt eine zuerst grüne Farbe, die bei längerem Stehen in braun mit grüner Fluorescenz übergeht.

Roh-Analyse der Droge.

Um die Droge in ihre Hauptbestandteile zu zerlegen, wurde dieselbe in einem grossen, kupfernen Soxhlet-Apparat mit 96 % Alkohol erschöpft. Der sauer reagierende alkoholische Auszug enthielt: Harz, ätherisches Oel und einen Bitterstoff. Um aus diesem Gemenge das ätherische Oel zu isolieren, schüttelte ich den Auszug mit leicht siedendem Petroläther aus, der das ätherische Oel und Spuren von Harz aufnahm. Von dem Petrolätherauszug wurde der Petroläther abdestilliert und dem Rückstand das ätherische Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen entzogen. Das Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Rest noch vorhandenen Petroläthers im Vakuum abgedampft. Das Oel löste sich im Verhältnisse 1 : 3714 in Wasser. Seine Menge betrug 165,0 g. Es war hellgelb, dünnflüssig, von charakteristischem Geruch, es siedete zwischen 220 und 270°, spez. Gew. bei 24,0° = 0,8836, Brechungsexponent n = 1,4874 bei 22,3°. Es drehte die Polarisationsebene bei 100 mm Rohrlänge und bei einer Temperatur von 24° 14° 20′ nach links.

Aus dem rückständigen Alkohol-Auszug suchte ich den Bitterstoff zu gewinnen, indem ich den Auszug in Wasser goss, den Alkohol verdunstete, das ausgeschiedene Harz abfiltrierte und das wässerige Filtrat mit Aether ausschüttelte. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten 30,0 einer braunen, schmierigen Masse. Das Harz war spröde, dunkel rotbraun, in dünner Schicht, durchsichtig, seine Menge betrug 460,0 g.

Der Rückstand, der bei der Alkoholextraktion zurückblieb, bestand der Hauptsache nach aus Gummi, Pflanzenresten und anorganischen Verunreinigungen, wie Sand etc. Um das Gummi daraus zu gewinnen, wurde die Masse zuerst mit grossen Mengen von Wasser bei 20° C. längere Zeit behandelt, wobei ein grosser Teil des Gummis sich löste; der Rückstand wurde mit 10% Natronlauge gekocht, wodurch der Rest

des Gummis in Lösung ging. Sowohl die wässerige wie auch alkalische Lösung wurden nach entsprechender Konzentration mit verdünnter HCl angesäuert und mit 96% Alkohol versetzt, wodurch das Gummi ausgefällt wurde. Das Auflösen und Ausfällen musste mehrere Male wiederholt werden, um ein reines Produkt zu gewinnen. Es sei noch bemerkt, dass auch das wasserlösliche Gummi nach dem Ausfällen nur noch mit 10% Natronlauge in Lösung gebracht werden könnte. Das gereinigte Gummi hinterliess 3,52% Asche, die der Hauptsache nach aus CaO bestand, dann aber noch SiO_2. Fl und Spuren von Al und Na enthielt. Die quantitative Analyse der Asche ergab 35,33% Ca. Es ist wahrscheinlich, dass Ca als Calciumarabinat darin enthalten ist. — Sowohl die Rohdroge wie auch die einzelnen Bestandteile wurden auch auf Stickstoff und Schwefel geprüft, es konnte aber weder das eine noch das andere nachgewiesen werden. — Die nachfolgende Tabelle soll die Resultate der Rohanalyse anschaulich machen.

I. Tabelle der Rohanalyse.

Bisabol	g	%
Wasserlösliches Gummi	442	22,1
Natronlaugelösl. Gummi	597	29,85
Rohharz	430	21,5
Bitterstoff (roh)	30	1,5
Aetherisches Oel	156	7,8
Wasser	63	3,17
Pflanzenreste und anorganische Verunr. .	268	13,4
Zusammen	1986	99,32

Untersuchung des ätherischen Oeles.

Das Rohöl wurde vor allem auf die oben ausführlich beschriebene Reaktion mit conc. Schwefelsäure und Eisessig geprüft. Es zeigte die Rosa-Färbung sehr deutlich, woraus hervorgeht, dass die Droge ihre charakteristische Reaktion dem ätherischen Oel verdankt. Die physikalischen Konstanten des Oeles finden sich in der folgenden Tabelle aufgeführt. In derselben finden sich auch die physikalischen Konstanten jeder einzelnen Fraktion, in welche das Oel zerlegt werden kann.

Tabelle No. 2.

Die physikalischen Konstanten des Rohöles und der Fraktionen.

Fraktionen	Farbe	Siedepunkt[1])	d[2])	t	n[3])	t	Drehung[4]) d. P. E. bei r. l. 100 mm	t	in % Ausbeute	Ausbeute in g
Rohöl	gelb	220-270	0,8836	24	nach Prisma 1,4874 mit Totalrefrak. 1,4863	22,3 24,2	—14° 20′	24	7,8 %	156,05
I.	farblos	149							1,46	0,8415
II.	schwach gelblich	220							2,58	1,4819
III.	hellgelb	257	0,8999	19	1,4814 1,4824	25,8 25,0	—10° 40′	21	49,17	28,1967
IV.	schwach gelb	260	0,9026	19	1,4817 1,4830	25,2 24,1	—11° 20′	21	18,13	10,4010
V.	intensiv gelbbraun	270	0,9089	19	1,4824 1,4837	26,3 26,1	—10° 40′	21	14,28	8,1905
VI.	dunkel braun	355	0,9116	19	1,4918 1,4918	26,6 26,5			9,43	5,3083

Um eine chemische Charakterisierung des Oeles vornehmen zu können, war es mir vor allem daran gelegen, eine feste Abscheidung desselben zu erhalten. Das Rohöl in eine Kältemischung längere Zeit eingestellt, schied kleine Kryställchen ab, doch in so minimaler Menge, dass diese zur Untersuchung nicht entfernt genügend war. Es gelang mir aber eine krystallisierte Verbindung darzustellen, indem ich nach der Wallachschen Methode zur Darstellung der Hydrochloridverbindungen der Terpene verfuhr.[5]) Die Methode musste jedoch für vorliegenden Fall etwas modifiziert werden, um eine gute Ausbeute zu geben. Das ätherische Oel wurde mit dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt und unter Abkühlen solange trockenes

---

[1]) Siedepunktzahlen sind auf Normalthermometer bezogen.

[2]) Das spez. Gew. ist mit Hilfe eines Pyknometers von 10 cm^3 Volumen bestimmt.

[3]) Den Berechnungsexponent habe ich nach „Kohlrausch" mit dem Totalrefraktometer in CS_2 bestimmt und dabei nach Kohlrausch angenommen: für je 1 Grad nimmt n für CS_2 ab um 0,0008. Für CS_2 habe ich gefunden $n = 1{,}6266$ bei $t = 20{,}0^0$.

[4]) Das Drehungsvermögen habe ich mit dem Wildschen Polaristrobometer bestimmt.

[5]) Ann. Chem. 238 p. 82.

Salzsäuregas eingeleitet, bis sich Krystalle abschieden. Hierauf wurde der Aether abdestilliert bis auf ca. $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens (also beinahe vollständig) und der Rest auf zwei Tage in eine Kältemischung von —21° eingestellt. Nach dieser Zeit hat sich die zuerst rotbraune Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Dieser wurde auf ein Hartfilter gebracht, schnell abgesaugt und mit kaltem Alkohol nachgewaschen. Die erhaltenen Krystalle wurden zuerst aus Alkohol, schliesslich aus Aether mehrmals umkrystallisiert, bis man Krystalle bekam, die bei nachfolgenden Krystallisationen denselben Schmelzpunkt 79,3° zeigten. Die Ausbeute der HCl-Verbindung betrug 6,5 % des angewandten Rohöles. Langsam aus Aether krystallisiert ergab die Verbindung kleine, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle von hexagonalem Habitus, die jedoch dem optischen Verhalten nach zum rhombischen System gehören.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

berechnet für	gefunden	
$C_{10}H_{16}2HCl$	I.	II.
C = 57,4	57,4	57,5
H = 8,6	8,5	8,4

Die Cl-Bestimmung ausgeführt nach Carius ergab:

berechnet für	gefunden	
$C_{10}H_{16}2HCl$	I.	II.
Cl = 33,9	34,0	34,1

Zur genaueren Kennzeichnung der HCl-Verbindung wurde die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ in zwei verschiedenen Lösungsmitteln: Aether und Chloroform bestimmt. Ich erhielt dabei ziemlich übereinstimmende Resultate:

In Chloroform, bei t = 7° — 8° = 35° 17′
In Aether, bei t = 20° — 22° = 37° 16′

Die Molekulargrösse der HCl-Verbindung wurde nach der Beckmannschen Siedepunkterhöhungsmethode in Aether und in Chloroform bestimmt.

In Aether

berechnet für	gefunden,
$(C_{10}H_{16}2HCl)_2$	Mol.-Gew.
418,0	380,8

In Chloroform

berechnet für	gefunden
$(C_{10}H_{16}2HCl)_2$	394,8
418,0	

Im Mittel bekommt man also für die Molekulargrösse 387,8 statt 418,0, es müssen also jedenfalls die in den angeführten Lösungen befindlichen Moleküle die doppelte Grösse $2(C_{10}H_{16}2HCl)$ besitzen. Aus der Hydrochloridverbindung lässt sich das Terpen, nach der von

Wallach zur Darstellung von „Sylvestren“ angegebenen Methode.[1]) wiedergewinnen. Das Prinzip der Methode besteht im Erhitzen der Hydrochloridverbindung mit entwässertem Natriumacetat und Eisessig. Durch nachträgliche Destillation mit Wasserdämpfen, Auswaschen des übergegangenen Oeles mit KHO und nochmaliger Destillation mit Wasserdämpfen erhält man den reinen Kohlenwasserstoff, welcher nur noch mit festem KHO getrocknet werden muss. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, siedet bei 259—260,3^0 bei Atmosphärendruck.

Die Bestimmung der Molekulargrösse geschah nach der Dampfdichtebestimmungsmethode von V. Mayer, modifiziert von Lunge und Neuberg.[2]) Dabei wurde unter sehr stark vermindertem Drucke und in einer CO_2-Atmosphäre gearbeitet, um die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs beim Erhitzen zu vermeiden.

Es ergab sich bei diesen Bestimmungen:

Molekul.-Gewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden. I.	II.
136	138,8	128,7

Es ist somit die Molekulargrösse des Kohlenwasserstoffes in Dampfform = $C_{10}H_{16}$, was auch von der Elementaranalyse bestätigt wird:

Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffes:

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden I.	II.
C = 88,23	88,01	88,24
H = 11,76	11,40	11,89

Um den neuen Kohlenwasserstoff mit den schon bekannten vergleichen zu können und um einen Blick in seine Konstitution zu gewinnen, wurde die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffes bestimmt; dieselbe giebt nämlich Aufschluss über die Anzahl der Doppelbindungen im Moleküle und kann deshalb gleichzeitig die Bestätigung der Elementaranalyse der Hydrochloridverbindung liefern. Zu diesem Zwecke musste das spezifische Gewicht bestimmt werden, es betrug d = 0,8914 bei 17^0 C. Die Bestimmung des Brechungsexponenten wurde mit dem Abbeschen Refraktometer ausgeführt und für $[n]_D$ = 1,4608 bei t = 17^0 gefunden. Die Dispersion betrug ebenfalls bei t = 17^0 für $n_F - n_C = 0,01186 \cdot P = 136$ Molek.-Gewicht.

Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion:

$$M = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$$

$$M = \left(\frac{1 \cdot 4908^2 - 1}{1 \cdot 4908^2 + 2}\right) \frac{\cdot 136}{0,8914} = 44 \cdot 17$$

[1]) Ann. Chem. 239 p. 24.

[2]) Berl. Ber. 1891 p. 711.

Theoretisch berechnete Molekularrefraktion für die Formel
$C_{10}H_{16}2 = 45,0$
Gefunden $= 44 \cdot 17$.

Daraus ist ersichtlich, dass dem Kohlenwasserstoffe zwei Doppelbindungen zukommen, er kann deshalb weder zu den Pinenen noch zu den Camphenen gestellt werden. Ich erinnere noch einmal an den Umstand, dass die Hydrochloridverbindung 2HCl der Analyse nach enthält, was schon für die Molekulargrösse $C_{10}H_{16}$ auf zwei Doppelbindungen mit genügender Sicherheit deutet. Es ist also mit der Elementaranalyse die prozentische Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes $(C_{10}H_{16})_n$ bewiesen, da aber die Dampfdichte den Wert für die einfache Formel, also $C_{10}H_{16}$ ergab, so muss diese dem Kohlenwasserstoffe in Dampfform zukommen. Der für das Terpen ungewöhnlich hohe Siedepunkt aber, ferner das Verhalten der Hydrochloridverbindung in Lösungen, lässt als wahrscheinlich annehmen, dass dem Terpen in flüssigem Zustande eine doppelt so grosse Molekularformel zukommt. Dies mit Sicherheit nachzuweisen, gelang aus Mangel an Material nicht mehr, da keine Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege vorgenommen werden konnten.

Da das untersuchte Terpen, weder durch die physikalischen Eigenschaften des Hydrochlorids, noch durch die des reinen Kohlenwasserstoffs mit einem der bekannten Terpene identifiziert werden konnte, so muss es als ein neues Terpen angesehen werden und ich schlage für dasselbe den Namen Bisabolen vor.

Weitere Untersuchung des Rohöles.

Ausser dem im Vorhergehenden beschriebenen Bisabolen, muss man im Rohöle die Existenz von alkoholartigen und esterartigen Verbindungen annehmen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: Mit Benzoylchlorid versetzt, reagierte das Rohöl bei ganz gelindem Erwärmen sehr stürmisch. Wenn auch die Reaktionsprodukte eine schmierige Masse darstellten, welche wegen zu geringer Menge nicht analysiert werden konnten, so spricht doch die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion vor sich geht, zwingend für die Annahme von Hydroxylgruppen, — also für die Alkoholnatur eines Teils des Oeles. Nach der von Schimmel & Co.[1] angegebenen Methode zur Bestimmung Estern in ätherischen Oelen muss man bis 10% esterartige Verbindungen im Rohöle annehmen. Ein Teil des Oeles wurde verseift und es konnte eine rötlich braune Flüssigkeit, vom Geruch nach Fettsäure und saurer Reaktion isoliert werden, wodurch zur Sicherheit gebracht wird, dass esterartige Verbindungen im Oele vorhanden sein müssen.

[1]) Beckurts, Chem. 1896, p. 346.

Untersuchung des bei der Darstellung der Hydrochloridverbindung zurückgebliebenen Oeles.

Die von den Hydrochloridkrystallen abesogene, rotbraune, schmierige Flüssigkeit wurde durch Abdunsten vom Aether befreit und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein hellgelbes chlorhaltiges Oel überging. Da es nicht möglich war, die Frage zu entscheiden, in welcher Form das Chlor im Oele vorhanden sei, und ob nicht seine Anwesenheit auf die im rückständigen Oele aufgelöste Hydrochloridverbindung des Bisabolens zurückzuführen war, so wurde das erhaltene Oel ohne weiteres von Chlor befreit. Dies geschah durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Waschen mit Essigsäure und Kalilauge, gelang es das Oel zu erhalten, welches nun frei von Chlor war. Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Einwirkung von HBr, ein anderer der von Br unter Abkühlen ausgesetzt. Es hat sich gezeigt, dass zwar Br dabei in Reaktion eintritt, aber keine feste Verbindung ergiebt. — Bei fraktionierter Destillation geht die Hauptmenge des Oeles bei 230°—231° über. Diese Fraktion wurde der Elementaranalyse unterworfen:

Berechnet für $C_{56}H_{96}O$	Gefunden
C = 75,71	75,53
H = 12,27	11,76

Die Elementaranalyse stimmt also ziemlich genau auf die Formel $C_{56}H_{96}O$. Ich muss hier bemerken, dass A. Baur[1]) im Opoponax, also einem ebenfalls von einer Burseracee abstammenden Gummiharze aus dem ätherischen Oele einen Körper dieser Zusammensetzung isoliert hat und darauf aufmerksam macht, dass die Formel dieses Körpers also $C_{56}H_{96}O$ gleich der doppelten Formel des Chironols $C_{28}H_{48}O$ ist minus O.

Dieselbe Fraktion auf das Verhalten gegen konz. H_2SO_4 in Eisessiglösung geprüft ergab deutliche Rosafärbung, also dieselbe Reaktion, die der Rohdroge, dem Rohöle und dem Bisabolen eigen ist. Spez. Gewicht d = 0,9291 bei 23°.

Vergleich von rohen Oelen der Bisabol- und Herabol-Myrrha.

Wenn man nach Köhler das Rohöl der Herabol-Myrrha an der Luft längere Zeit unter Lichtabschluss stehen lässt, so verdickt es sich immer mehr und mehr, ohne jedoch seine honiggelbe Farbe zu verlieren. Das Bisabolöl verharzt unter denselben Bedingungen, wird aber dabei dunkel; bei Licht- und Luftzutritt verharzt es, ohne seine hellgelbe Farbe zu ändern.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1895, Bd. 233.

Ferner wurde noch Herabol-Myrrhaöl, von der Firma Schimmel & Comp. bezogen, untersucht. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Untersuchung dieses Oeles, verglichen mit der des Herabolöls nach Köhler und des Bisabolöls.

Tabelle 3.

Zur Vergleichung der drei Myrrhasorten.

Reagenz und Versuchsanordnung	Bisabol-Oel	Herabol-Oel von Schimmel & Cie.	Herabol-Oel nach Köhler
Siedepunkt-Fraktionen	220—270 I 220—257 II 257—260 III 260—270 IV 270.—	260—280 I 260—270 II 270—274 III 274—280 IV 280.—	220—325 I 220—260 II 260—280 III 280—300 IV 300.—
Spez. Gewicht	0,8836 t = 24°	1,0000 t = 16,5°	0,9624 t = 17,5°
Optische Drehung	— 14° 20′ t = 24° R. L. 100 m/m	— 38° 30′ t = 21,5° R. L. 50 m/m[2])	— 67° 54′ t = 17,5°
Brechungsexponent	1,4863 t = 24,2°	1,5166 t = 15,5°	1,526 t = ?
Verhalten gegen Eisessig und H_2SO_4	Rosa-Färbung der Eisessigschicht	Rohöl braunrote Färbung. Die Fraktion 270°—274° giebt grüne Zone	
Verhalten gegen HCl-Gas in ätherischer Lösung bei — 21°	Feste krystall. Verbindung	Keine feste Verbindung	
Bekannte Bestandteile des Oeles	Bisabolen ($C_{10}H_{16}$ 2) oder doppelt so gross	Nicht untersucht	Nicht untersucht

[2]) Bei Rohrlänge 25 m/m Drehung gleich — 19° 20′.

Untersuchung des Bisabolharzes.

Das bei der Rohanalyse der Droge erhaltene Rohharz wurde von dem ihm anhaftenden Bitterstoff dadurch getrennt, dass es in Alkohol gelöst wurde und dann in Wasser gegossen, worauf das Harz ausfiel, der Bitterstoff aber im Wasser aufgelöst blieb. Die Operation wurde mehrere Male wiederholt und so das Reinharz dargestellt. — Die alkoholische Lösung des Reinharzes reagierte stark sauer, es enthielt dasselbe also wahrscheinlich freie Säure. Es konnten zwei verschiedene Säuren dargestellt werden, von denen eine ein unlösliches, die andere ein lösliches Bleisalz lieferte.

Die Trennung der freien Säuren vom Harze geschah durch Auswaschen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Harzes mit Natronlauge 1 : 1000. — Das neutrale Harz wurde nun durch Kochen mit 10% Kalilauge verseift, wobei ein Teil des Harzes wieder unverändert zurückblieb. Die Lösung des Kalisalzes der Harzsäure wurde mit Salzsäure angesäuert, dabei fiel die Harzsäure als hellgelbes Pulver aus. Die alkoholische Lösung dieses Pulvers reagierte stark sauer. Auch dieser Körper konnte in zwei Säuren zerlegt werden und zwar wieder auf Grund verschiedener Löslichkeit der Bleisalze. Die eine der Säuren konnte gereinigt werden bis sie keine Asche mehr hinterliess. Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab:

Berechnet für $C_9H_{13}O_2$	Gefunden
C = 70,58	70,62
H = 8,49	8,39

Der von 10% Kalilauge unangegriffene Harzkuchen wurde mit Wasser gekocht, wobei ein Teil in Lösung ging, ein anderer aber ungelöst als suspendierter Schlamm zurückblieb. Die filtrierte, alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde ausgewaschen und getrocknet. Seine alkoholische Lösung reagierte neutral.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_{20}H_{32}O_4$	Gefunden	
C = 71,39	71,12	71,50
H = 9,52	9,10	9,12

Da die alkoholische Lösung dieses Körpers neutral reagierte, so lag die Vermutung nahe, er enthalte Hydroxylgruppen, sei also von alkoholartiger Natur. Die Acetylierungs-Versuche haben kein positives Resultat ergeben und beweisen, dass keine (OH) Gruppen vorhanden

sind. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf denselben Körper entstand ein Oxim, was auf Aldehyd oder Ketongruppen im Moleküle hinweist.

Der inaktivste Teil des Harzes, welches weder in 10 % Kalilauge, noch später in kochendem Wasser löslich war, wurde acetyliert, es hat sich aber gezeigt, dass selbst bei tagelangem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150°—180° mit Essigsäureanhydrid, keine Acetylverbindung entsteht, was auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen deutet. Wegen seiner indifferenten Natur muss der Körper zur Klasse der Resene gerechnet werden.

Nach einer Elementaranalyse kommt diesem Bisabolresen folgende prozentische Formel zu:

$C_{29}H_{47}O_6$ Berechnet	Gefunden
C = 70,87	70,74
H = 9,57	9,48

Das Gummi und der Bitterstoff wurden nicht weiter untersucht. Das erstere wurde, wie oben aus einander gesetzt, in einen in Wasser löslichen und einen in Alkohol löslichen Teil getrennt. der in Wasser lösliche ist mit Wahrscheinlichkeit als Calciumarabinat anzusprechen. Der Bitterstoff ist, wie ebenfalls bereits erwähnt, in Form einer weichen braunen Masse erhalten, die keine Krystalle enthielt.

Die Untersuchung der in der Droge enthaltenen Pflanzenreste, die in dem nach der Extraktion mit Alkohol, Wasser und Natronlauge reichlich verbleibenden Rückstand enthalten waren, liess neben zufälligen Beimengungen, die in Blättern von Gramineen und Teilen anderer Monocotylen bestanden, reichliche Mengen von Rindenstücken erkennen und einzelne Stücken vom Holzkörper einer dicotylen Pflanze. Eine Untersuchung derselben zeigte, beim Vergleich mit entsprechenden Teilen, sicher bestimmter Commiphora-Arten und mit den Ergebnissen der von A. Baur (d. Zeitschr. 1895) an den aus dem Opoponax ausgelesenen Pflanzenresten vorgenommenen Untersuchung, dass die in Rede stehenden Reste sicher einer Commiphora angehörten, ob aber der Commiphora erythraea Engler, welche als Stammpflanze der Bisabol angegeben wird, konnte nicht völlig sicher gestellt werden, wobei besonders ins Gewicht fallen musste, dass Commiphora erythraea nach Schweinfurt (l. c.) vielleicht gar nicht in Afrika vorkommt, sondern dass die dafür von Hildebrandt gehaltene Pflanze wahrscheinlich C. Playfairii Hook. f. ist.

Als interessanter Befund bei der Untersuchung der in der Droge gefundenen Borke und Rindenstücke sei endlich noch erwähnt, dass die Borke in ganzen Lagen Zellen enthält, die wohl ausgebildete Krystalle von Calciumcarbonat führen, wogegen im Bast Calciumoxalat vorkommt, so dass also beide Salze sich nebeneinander in derselben Rinde finden.

Wegen weiterer Details über die mikroskopische Untersuchung der Pflanzenreste sowie auch über den chemischen Teil der Arbeit muss ich auf die schon Eingangs erwähnte, ausführliche Arbeit hinweisen.

Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria.

Von Dr. K. Gorter.

Die *Baptisia tinctoria R.Br.*, auch wohl *Sophora tinctoria L.*, *Podalyria tinctoria Michaux, Wild Indigo* und Dyers *Podalyria* genannt, ist eine krautartige, perennierende Pflanze, welche etwa zwei bis drei Fuss hoch wird. Sie gehört zur Ordnung der Leguminosen.

Die *Baptisia tinctoria* hat in Amerika arzneiliche Anwendung gefunden. Der dazu verwertete Teil der Pflanze ist die Wurzel. Von der Firma Parke Davis & Co. in Detroit werden daraus zwei Präparate dargestellt, nämlich ein Fluidextrakt und eine sogenannte „Konzentration“, das Baptisin. Ausser genannten Präparaten kommt im Handel noch ein Präparat von E. Merck in Darmstadt unter dem Namen „Baptisin“ vor, welches aber in ganz anderer Weise als jene erhalten wird. Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Merck „wird die Wurzel mit heissem Weingeist ausgekocht, der Weingeist abdestilliert und das Extrakt mit Wasser verdünnt. Das Baptisin wird mit Tannin gefällt und der Niederschlag mit Bleioxyd zerlegt.“

Da sowohl der Droge selbst, als auch den daraus dargestellten Präparaten wichtige therapeutische Eigenschaften zugeschrieben werden, so kann es nicht überraschen, dass die Baptisia schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist.

B. L. Smedley[1]) giebt an, er habe aus der Wurzel ein Alkaloid erhalten, dessen schwefelsaures Salz *„yielded perfectly transparant crystals in plates similar to those of potassic chlorate.“* J. A. Weaver[2]) behauptet

[1]) American J. of Pharm. 1862, 311.

[2]) American J. of Pharm. 1871, 251.

jedoch, das Alkaloid von Smedley sei nur schwefelsaures Calcium gewesen und erst er habe mit Jodquecksilberjodkalium ein Alkaloid abgeschieden.

In dem Jahresberichte der Chemie 1880, S. 990, findet sich über das Alkaloid der *Baptisia tinctoria* folgendes vor:

„F. v. Greene[1]) beschreibt zwei Methoden der Darstellung des Alkaloids von *Baptisia tinctoria*, von denen die einfachere darin besteht, dass die gepulverte Wurzel mit Natriumhydrocarbonatlösung befeuchtet, getrocknet und mit Aether extrahiert wird. Die Base ist amorph, löslich in Alkohol, Wasser und Aether, unlöslich in Benzol, Benzin und Chloroform; sie giebt Niederschläge mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien. Das Chlorhydrat wurde manchmal in Oktaëdern krystallisiert erhalten."

Später hat von Schroeder[2]) auf der Naturforscherversammlung in Strassburg über das Resultat seiner Versuche mit Baptisia Mitteilung gemacht. Er fand in der Wurzel drei Substanzen auf:

1. Baptisin, ein bitteres in Wasser unlösliches Glykosid.
2. Baptin, ein in Wasser lösliches, in Nadeln krystallisierendes Glykosid mit schwach purgierenden Eigenschaften.
3. Baptitoxin, ein giftiges Alkaloid.

Eine Beschreibung sonstiger Eigenschaften dieser Körper findet sich in der Litteratur nicht angegeben.

Nur über die Giftwirkung des Baptitoxins teilen Dujardin-Beaumetz und Egasse in „*Les plantes médicinales indigènes et exotiques*" folgendes mit:

„*Alcaloide toxique même à petites doses, agissant sur les grenouilles en abolissant les mouvements respiratoires et paralysant; chez les animaux à sang chaud, il abaisse la respiration et augmente l'irritabilité réflexe de la moelle.*"

Diese Angaben über die physiologische Wirkung des Baptitoxins, im Zusammenhang mit der Thatsache, dass die *Baptisia tinctoria* auch *Sophora tinctoria* genannt wird, veranlassten Plugge dieses Alkaloid, und zwar das aus dem Samen derselben isolierte, auf eine mögliche Identität mit dem Cytisin zu prüfen. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung folgerte Plugge die Identität des in dem Samen enthaltenen Baptitoxins mit dem Cytisin.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. P. C. Plugge habe ich die nach den Angaben von Schroeders in der Baptisiawurzel enthaltenen Bestandteile einer erneuten Untersuchung unterzogen, um zu gleicher Zeit dadurch auch die Identität des in der Baptisiawurzel enthaltenen Baptitoxins mit dem Cytisin zu bestätigen.

Herr Prof. Plugge stellte mir für diesen Zweck eine ausreichende Menge der Wurzel zur Verfügung, ebenso auch eine grössere Menge Baptisin-Merck, wofür ich ihm hier nochmals meinen besten Dank abstatte.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 10. 584. Aus American J. of Pharm. Dez. 1879.

[2]) Chemiker-Zeitung Okt. 1885.

Darstellung der Bestandteile der Wurzel von *Baptisia tinctoria R.Br.*

In der Litteratur finden sich keine Angaben vor, wie von Schroeder die zwei Glykoside, das Baptisin und das Baptin, und das Alkaloid Baptitoxin aus der Wurzel der *Baptisia tinctoria* isoliert hat. Die bezüglichen Angaben beschränken sich, wie schon früher erörtert wurde, ausschliesslich auf die Konstatierung des Vorkommens von zwei Glykosiden und von einem Alkaloid, ohne dass dabei über physische und chemische Eigenschaften dieser Stoffe Mitteilungen gemacht werden.

Ich hatte also in dem Referat der von Schroeder'schen Arbeit weder einen Anhalt für die Bearbeitung meines Materials, noch für die Beurteilung, ob die von mir abgeschiedenen Glykoside, Baptisin und Baptin, welche Namen ich beibehalten habe, mit denen von von Schroeder identisch sind, umsoweniger als die in diesem Referate in einigen Worten zusammengefasste Beschreibung jener Glykoside nicht ganz mit meinen Erfahrungen im Einklang steht.

Die Baptisiawurzel wurde zerschnitten, im Dampfbade getrocknet und nachher zerstossen. 4,1 kg der trocknen, zerstossenen Wurzel wurden alsdann mit 60 % Alkohol mehrmals heiss extrahiert, der Weingeist abdestilliert, der rückständige, dunkelbraungefärbte Sirup mit Soda alkalisch gemacht und diese alkalische Lösung mit Chloroform geschüttelt.

Es schied sich bei dieser Behandlung nach kurzem Stehen eine grosse Menge einer weissen, krystallinischen Substanz aus, welche auf einem Colatorium gesammelt und stark abgepresst wurde. Um die anhängende braune Mutterlauge möglichst zu entfernen, wurde der Niederschlag nochmals mit vielem Wasser angerührt, wieder auf einem Tuch gesammelt und stark abgepresst. Die Masse wurde dann getrocknet und zerrieben. Sie stellte eine graugefärbte krystallinische Substanz dar. Die Ausbeute an diesem Rohmaterial war 250 g.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte ich hieraus leicht mein Baptisin rein erhalten.

Das alkalische Filtrat von diesem Baptisin wurde mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt und die braun gefärbte Chloroformlösung im Dampfbade abdestilliert. Es blieb hierbei ein brauner, harzartiger Sirup zurück, welcher mit essigsäurehaltigem Wasser in der Wärme extrahiert wurde. Die saure, wässrige Lösung gab mit den gebräuchlichen allgemeinen Alkaloidreagentien (Jodquecksilberjodkalium, Jodwismutjodkalium u. s. w.) nur sehr schwache Fällungen. Hieraus geht hervor, dass bei der Extraktion der Wurzel mit Weingeist ohne Säurezusatz das Alkaloid nur spurenweise in Lösung geht. Dasselbe musste also seiner Hauptmenge nach in der mit Alkohol erschöpften Wurzel zurückgeblieben sein.

Ich habe daher zur Isolierung des Baptitoxins die mit Alkohol erschöpfte Wurzel nachher noch mit salzsäurehaltigem Wasser extrahiert. Für die diesbezügliche Darstellung des Alkaloides verweise ich auf das Kapitel über das Baptitoxin dieser Arbeit.

Es war jetzt die ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit noch auf das Vorhandensein eines zweiten Glykosides zu prüfen. Ich habe hierzu folgendes Verfahren ausgearbeitet. Die Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Salzsäure mit einer genügenden Menge Gerbsäure ausgefällt. Der hierbei abgeschiedene harzartige, braune Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, dann mit Zinkoxyd gemischt und mit Wasser extrahiert, wobei das Glykosid wieder in Lösung ging. Die braungefärbte Lösung wurde alsdann zur Reinigung mit Bleizuckerlösung ausgefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Glykosid konnte aus seiner nunmehr beinahe farblosen Lösung mit Bleiessig und Ammoniak abgeschieden werden. Dieses Präcipitat wurde nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die so resultierende Lösung bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade konzentriert, wobei wieder Braunfärbung eintrat. Diese wurde nach Möglichkeit mit frisch gefälltem Schwefelblei beseitigt und dann das Filtrat im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure weiter verdunstet.

Das hierbei abgeschiedene Glykosid, welches ich Baptin genannt habe, wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das Baptin schmilzt bei 188—189° C (unk.). Es reduziert die Fehling'sche Lösung nicht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, scheidet sich eine harzartige Substanz aus und das Filtrat enthält dann einen, die Fehlingsche Kupferlösung reduzierenden Körper.

Die Ausbeute an Baptin war nur eine sehr dürftige; eine eingehende Untersuchung desselben steht daher noch aus.

Der Hauptbestandteil der Wurzel ist jedenfalls das Baptisin, welches daraus in einer Ausbeute von 6 % erhalten wurde.

A. Baptisin.

Das Baptisin wird durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol in weissen, dünnen, geschmacklosen Krystallnadeln erhalten, welche meistens drusenförmig gruppiert sind und im polarisierten Lichte ein schönes Farbenspiel zeigen.

Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen bei 100° C., geht jedoch auch schon beim längeren Liegen an der Luft verloren. Das krystallwasserfreie Baptisin schmilzt bei 240° C. (unkorr.); vorher zeigt es bei etwa 150° C. ein Zusammensintern. Es erwies sich als schwer löslich in Wasser und verdünntem Aethylalkohol; die heissen Flüssigkeiten lösen es beträchtlich leichter. Auch Chloroform, Aether, Aceton, Benzol und Ligroin lösen es nur sehr wenig, dagegen löst Eisessig es leicht auf.

Die alkoholische Lösung reagiert neutral. Das Baptisin löst sich in Natronlauge ziemlich leicht, nicht dagegen in Ammoniak. Es zeigt hierdurch einen phenolartigen Charakter.

Bei der qualitativen Prüfung des Baptisins auf Stickstoff, wobei eine geringe Menge der Substanz mit metallischem Natrium erhitzt wurde, konnte kein Cyannatrium nachgewiesen werden.

Wie ich schon in der Einleitung mitteilte, ist das Baptisin von Schroeder's angeblich „ein bitteres, in Wasser unlösliches Glykosid." Mein Baptisin hat jedoch im reinen Zustande entschieden keinen bitteren Geschmack.

Es wäre also bei den dürftigen Angaben über die Eigenschaften des Baptisins von von Schroeder fraglich, ob mein Baptisin mit dem seinigen identisch ist, oder vielmehr ob die von jenem Forscher isolierte Substanz ganz rein gewesen ist.

Wie aus folgendem ersichtlich ist, kommen dem Baptisin mehrere sehr schöne Farbenreaktionen zu.

Vor allem ist das Verhalten zu Schwefelsäure mit verschiedenen oxydierenden Substanzen ein sehr auffälliges; hierbei tritt meistens eine sehr intensive Violettfärbung auf.

Schwefelsäure allein giebt eine gelbe Farbe, welche nach einiger Zeit ins gelbrote übergeht, wobei gleichzeitig an den Kanten eine grünliche Farbe zum Vorschein kommt.

Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure färbt es sich gelb, später olivenfarbig.

Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure (Erdmanns Reagens) färbt schnell vorübergehend grün, dann hellgelb und rotbraun. Verdünnt man jetzt mit Wasser, so wandelt sich die Farbe in eine schön grüne um.

Salpetersäure von 50% giebt keine charakteristische Färbung.

Schwefelsäure mit übermangansaurem Kalium giebt eine sehr schöne Violettfärbung.

Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd giebt keine Färbung.

Schwefelsäure mit chromsaurem Kalium färbt vorübergehend braun, dann grün.

Schwefelsäure mit Ceroxyd färbt rotviolett.

Schwefelsäure mit Molybdaensäure giebt bleigraue Färbung mit gelben Streifen.

Schwefelsäure mit Vanadinsäure färbt prachtvoll violett und nachher blau.

Schwefelsäure mit Selensäure oder mit Natriumarsenat geben keine Farbenreaktion.

Schwefelsäure mit Jodsäure zeigt ein sehr schönes Farbenspiel: Im Anfang schön violett, nach etwa 5 Minuten bleigrau. Nachher an den Kanten blau, in der Mitte grün; später gelb mit violetten Rändern.

Schwefelsäure mit chlorsaurem Kalium färbt vorübergehend violett, dann gelb.

Schwefelsäure mit überchlorsaurem Kalium giebt keine Färbung.

Schwefelsäure mit Ferridcyankalium färbt schön violett.

Thymolschwefelsäure färbt rosenrot.

α-Naphtolschwefelsäure färbt rotviolett.

Schwefelsäure mit taurocholsaurem Natrium verhält sich wie Naphtolschwefelsäure.

Furfurolschwefelsäure färbt rosenrot.

Wird eine Mischung von wenig Baptisin mit etwas Resorcin und etwa 2 ccm Wasser mit Salzsäuregas bei niedriger Temperatur (etwa 5^{0} C.) gesättigt und dann die Flüssigkeit während einer Stunde sich selbst überlassen, dann zeigt die Lösung nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser und Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion mit einigen Tropfen Fehling'scher Lösung bei gelinder Wärme eine prachtvoll fuchsinrote Farbe mit Absorptionsband zwischen D und E im Spektrum.

Diese Reaktion wird von E. Fischer und W. L. Jennings[1]) als charakteristisch für Kohlehydrate angegeben. Es versteht sich von selbt, dass auch viele Glykoside, welche sich bei der Behandlung mit Salzsäure spalten, die gleiche Reaktion zeigen werden.

Auch in dem Verhalten zu α-Naphtol- und Thymolschwefelsäure zeigt das Baptisin Uebereinstimmung mit den Glykosiden. Es war also zuerst die Glykosidnatur desselben weiter zu prüfen.

Das Baptisin selber reduziert beim kurzen Kochen die Fehling'sche Lösung nicht. Wird es dagegen während kurzer Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann trübt sich die anfangs klare Lösung bald und das Filtrat scheidet dann nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus.

Das Baptisin erleidet also durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme eine Spaltung in eine Fehling'sche Lösung reduzierende Zuckerart und einen anderen Körper.

---

1) Ber. 1894. 1355.

Eisenchlorid färbt es nicht. Auch beim Erwärmen mit salpetrige Säure enthaltender Quecksilbernitratlösung, der Plugge'schen[1]) Reaktion auf aromatische Verbindungen mit einer OH-Gruppe am Benzolkern, giebt es keine Färbung.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Baptisins wird weder durch Bleiacetat noch durch Bleiessig gefällt. Bleiessig und Ammoniak geben dagegen einen weissen Niederschlag.

Die spezifische Drehung des bei 100° C. getrockneten Baptisins wurde in Eisessiglösung mit Hilfe eines Laurent'schen Halbschattenapparats bestimmt.

Ich fand dabei:

$[\alpha]_D = 61^0\ 40'$ c = 3; l = 2; t = 20° C.

Das Baptisin dreht somit, wie die meisten Glykoside, den polarisierten Lichtstrahl ziemlich stark nach links.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz gab folgende Daten:

I. 0,2483 g gaben 0,4982 g CO^2 und 0,1182 g H^2O.
II. 0,2256 „ „ 0,4518 „ CO^2 „ 0,1083 „ H^2O.

Gefunden		Berechnet für $C^{26}H^{32}O^{14}$
I.	II.	
C — 54,72%	54,62%	C — 54,93%
H — 5,29 „	5,33 „	H — 5,63 „

Die aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier schnell getrocknet und dann der Gewichtsverlust bei 100° C. bestimmt.

2,3796 g verloren hierbei 0,5153 g an Gewicht.

Gefunden	Berechnet für $C^{26}H^{32}O^{14} + 9H^2O$
H^2O — 21,65%	H^2O — 22,19%.

Da die Substanz sehr bald etwas Krystallwasser beim Liegen an der Luft verliert, wurde der Krystallwassergehalt etwas zu niedrig gefunden; immerhin weisen die gefundenen Werte auf die Formel $C^{26}H^{32}O^{14} + 9H^2O$ mit genügender Genauigkeit hin.

Dass dem krystallwasserfreien Baptisin die Formel $C^{26}H^{32}O^{14}$ zukommt und nicht etwa die Hälfte, geht aus dem Studium der Spaltungsprodukte und seiner Derivate zur Genüge hervor.

Bestimmung der Molekulargrösse. Zur Bestimmung der Molekulargrösse des Baptisins habe ich mich zuerst der Methode der Siedepunkterhöhung zugewandt, wobei ich mich des Beckmann'schen

[1]) Arch. d. Pharm. 1890. 9. N. T. Pharm. 1889. 377.

Apparats bediente. Auf diese Bestimmungsweise habe ich jedoch verzichten müssen, da das Baptisin in kochendem absolutem Weingeist nicht genügend löslich war und auch andere Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Wasser, Chloroform sich dazu, der geringen Löslichkeit wegen, nicht eigneten.

Daher habe ich die kryoskopische Methode benutzt. Als Lösungsmittel war Eisessig am geeignetsten. Zwar löst Phenol das Baptisin sehr leicht auf, jedoch tritt plötzlich eine Temperaturerhöhung um mehrere Grade ein, was offenbar von einer chemischen Einwirkung der beiden Körper herrührt.

Ich wandte bei meinen Bestimmungen den Eyckman'schen „Depressimeter" an.

Die in der Tabelle angegebene Gefrierpunkterniedrigung ist das Mittel zweier Bestimmungen, welche höchstens um $0{,}02^0$ differierten.

c (für Eisessig) = 39.

	p Proz. Geh. an gelöster Substanz	t Gefrierp. erniedr.	$m = c\frac{p}{t}$
I	1,35	0,270	195
II	2,78	0,585	185
III	2,13	0,440	189
IV	3,41	0,695	191

Ich habe also im Mittel von 4 Bestimmungen die Molekulargrösse zu 190 gefunden.

Es berechnet sich für $C^{26}H^{32}O^{14}$ m = 568, woraus hervorgeht, dass das Molekulargewicht des Baptisins in Eisessiglösung um das dreifache zu niedrig gefunden wurde.

Spaltung durch Schwefelsäure. Wird das Baptisin mit 16% Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich anfangs zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche sich jedoch bald zu trüben anfängt. Nach etwa einer Stunde ist die Spaltung beendet, und sind etwa 50% von einem weissen Spaltungsprodukte, welches ich Baptigenin genannt habe, zur Abscheidung gekommen. Dieses Spaltungsprodukt wird abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Es wird schliesslich aus viel Alkohol umkrystallisiert. (I)

Aus dem Filtrat wird die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt entfernt, der schwefelsaure Baryt abfiltriert und das Filtrat zum Sirup auf dem Wasserbade eingedampft. Dieses Filtrat schied bald dicke

Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt wurden. Die Mutterlauge gab nur noch Krystalle derselben Substanz. Sie wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten. (II)

I. Baptigenin: $C^{14}H^{12}O^{6}$.

Das Baptigenin stellt aus viel verdünntem Alkohol krystallisiert, kleine, undeutliche, weisse Nädelchen dar, welche bei 250° C. stark braun gefärbt sind, ohne dabei geschmolzen zu sein. Es ist in Wasser nahezu unlöslich; auch in heissem verdünntem Alkohol löst es sich nur sehr schwer; Eisessig löst nur sehr wenig. Aceton hat sich als Krystallisationsmittel auch geeignet erwiesen. Das Verhalten des Baptigenins zu einigen Reagentien lässt sich kurz im folgenden zusammenfassen:

Schwefelsäure, Erdmanns Reagens, Schwefelsäure mit Jodsäure geben die nämlichen Farbenreaktionen, wie ich dieselben oben für das Baptisin mitgeteilt habe.

Der Naphtolschwefelsäure und der Thymolschwefelsäure gegenüber zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Während das Baptisin mit diesen Reagentien eine Rosafärbung erzeugt, färbt Thymolschwefelsäure schwach orange und Naphtolschwefelsäure an den Rändern grün.

Das Baptigenin löst sich beim Erwärmen in Natronlauge, nicht dagegen in Ammoniak; es zeigt somit einen phenolartigen Charakter. Eisenchlorid und auch Millons' Reagens geben keine Färbung. Das Baptigenin enthält kein Krystallwasser.

Das Baptigenin gab folgende analytische Daten:

I. 0,1834 g gaben 0,4065 g CO^2 und 0,0731 g H^2O.
II. 0,1954 g „ 0,4347 g CO^2 „ 0,0753 g H^2O.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C^{14}H^{12}O^{6}$
C —	60,45 %	60,68 %	C — 60,87 %
H —	4,43 „	4,28 „	H — 4,35 „

Dass dem Baptigenin die Formel $C^{14}H^{12}O^{6}$ zukommt und nicht die einfachere $C^{7}H^{6}O^{3}$, war von vornherein wahrscheinlich, da die Substanz bei 250° C. noch nicht geschmolzen ist. Ihre weitere Bestätigung hat diese Formel in dem Verlauf dieser Arbeit durch das Studium der Acetyl- und Benzoylderivate u. s. w. gefunden.

II. Rhamnose (Isodulcit): $C^{6}H^{12}O^{5} + H^{2}O$.

Aus Wasser krystallisiert, stellt diese Substanz grosse farblose Krystalle dar vom Schmelzpunkt 93° C. (unk.)

Die wässerige Lösung dreht die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach rechts. Sie reduziert die Fehling'sche Kupferlösung

und giebt mit etwas Phloroglucin und Salzsäure im Wasserbade erwärmt die für Pentosen giltige Rotfärbung.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung eine starke Fällung.

Nach Obigem war es sehr wahrscheinlich, dass Rhamnose (Isodulcit) vorlag. Dies wurde noch durch Folgendes bestätigt.

Die wässerige Lösung wurde mit dem Fischer'schen Reagens (2 T. salzsaures Phenylhydrazin mit 3 T. essigsaurem Natrium und 20 T. Wasser) im Wasserbade erwärmt; es schied sich ein Osazon in gelben Krystallblättchen aus, welches durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt lag wie für das Rhamnosazon bei 180° C. (unk.)

Die Elementaranalyse der im Schwefelsäure-Exsiccator getrockneten Substanz gab folgende Daten.

0,1689 g gaben 0,2441 g CO^2 und 0,1202 g H^2O.

Gefunden	Berechnet für $C^6H^{12}O^5 + H^2O$
C — 39,41 %	C — 39,56 %
H — 7,91 „	H — 7,70 „

Ich habe als Spaltungsprodukte des Baptisins somit zwei Substanzen kennen gelernt, das Baptigenin und die Rhamnose (Isodulcit). Auch habe ich mich davon überzeugen können, dass neben der Rhamnose nicht noch ein anderer Zucker entsteht, wie es von Tanret[1]) z. B. für das Hesperidin beschrieben wird, welches sich in Hesperetin, Glykose und Isodulcit spalten soll.

Die Spaltung des Baptisins wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C^{26}H^{32}O^{14} + 4H^2O = C^{14}H^{12}O^6 + 2C^6H^{14}O^6$$

Baptisin Wasser = Baptigenin Rhamnose.

Nach dieser Gleichung entstehen an Baptigenin 48,6 % des Baptisins, was im guten Einklang mit meinen Bestimmungen steht, welche etwa 50 % lieferten.

Zweck der folgenden Arbeit war eine eingehendere Untersuchung der chemischen Konstitution des Baptigenins, um dadurch indirekt weiter einen Beitrag zur Kenntnis der Struktur des Baptisins zu liefern. Ich habe mich zu diesem Zwecke bestrebt, durch die Untersuchung der Acetyl- und Benzoylderivate, des Verhaltens bei der Nietrierung, bei der Einwirkung von Natronlauge u. s. w. entsprechende Anhaltspunkte zu gewinnen.

---

1) Bulletin de la soc. chim. 49. 23.

Triacetylbaptigenin: $C^{14}H^{9}O^{6}(C^{2}H^{3}O)^{3}$.

Zur Einführung von Acetylgruppen wurden 2 g Baptigenin mit 2 g frisch entwässertem essigsaurem Natrium und 16 g Essigsäureanhydrid während zweier Stunden am Rückflusskühler auf der Asbestpappe gekocht, wobei bald Lösung eintrat. Nach beendeter Einwirkung wurde die nur schwach gelb gefärbte Lösung mit Wasser kräftig geschüttelt, der entstandene Niederschlag gesammelt und aus 90 %igem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei resultierte eine in weissen Nädelchen krystallisierende Substanz, welche bei 214—215° C. (unk.) schmolz.

Sie erwies sich als leicht löslich in Eisessig.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysiert.

I. 0,2162 g gaben 0,4708 g CO^2 und 0,0856 g H^2O.
II. 0,2295 g „ 0,5008 g CO^2 „ 0,0948 g H^2O.

Gefunden		Berechnet für $C^{14}H^{9}O^{6}(C^{2}H^{3}O)^{3}$
C — 59,39 %	59,51 %	C — 59,70 %
H — 4,40 „	4,59 „	H — 4,48 „

Es geht aus obigem hervor, dass ein Triacetylbaptigenin entstanden ist. Dieses Resultat wurde noch einer weiteren Prüfung unterzogen, wobei es sich um eine genaue Bestimmung des Acetyls handelte.

Bestimmung des Acetyls nach Schiff. Zur Bestimmung des Acetyls nach der Schiff'schen Methode[1]) wurden 0,4374 g Substanz während 3 Stunden mit frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd am Rückflusskühler gekocht. Das Filtrat gab schon durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Chlorammon eine nicht unbeträchtliche Fällung. Diese wurde abfiltriert und aus dem Filtrat die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht.

Anstatt der 32,09 % Acetyl, welche der Formel $C^{14}H^{9}O^{6}(C^{2}H^{3}O)^{3}$ entsprechen würde, fand ich, wie von vornherein erwartet wurde, beträchtlich weniger (nur 16,85 %).

Diese Methode wurde daher als unzuverlässig verlassen und habe ich mich weiter bemüht, die Bestimmung auf massanalytischem Wege durchzuführen.

Massanalytische Bestimmung des Acetyls. 0,300 g der Substanz wurden mit Natronlauge bis zur Lösung gekocht, die Lösung mit Phosphorsäure stark angesäuert und im Dampfstrome der Destillation unterworfen, bis das letzte Destillat nach Zusatz von Phenolphtaleïn durch einen Tropfen Zehntel-Normal-Kalilauge rot gefärbt wurde.

Das Destillat verbrauchte mit Phenolphtaleïn als Indikator 22,1 cc Zehntel-Normal-Kalilauge bis zur Rotfärbung.

Gefunden.	Berechnet für $C^{14}H^{9}O^{6}(C^{2}H^{3}O)^{3}$
Acetyl — 31,68 %	Acetyl — 32,09 %.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154. 11. Ber. XII. 1531.

Es sei an dieser Stelle gleich hervorgehoben, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Triacetylbaptigenin das Baptigenin selbst beim Zusatz von Phosphorsäure nicht wieder resultierte, sondern eine Substanz, welche sich durch ihr Löslichkeitsverhältnis schon deutlich als ein neuer Körper kennzeichnete. Aus Alkohol krystallisiert, stellte sie weisse, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 148° C. (unk.) dar.

In alkoholischer Lösung gab sie mit Eisenchlorid eine starke Rotfärbung, welche durch Zusatz von Sodalösung verschwand. Dieser interessante Körper wird später ausführlicher betrachtet werden.

Durch die Bildung eines Triacetylbaptigenins ist die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen in dem Baptigenin erwiesen, und ist das Baptigenin also als $C^{14}H^{9}O^{3}(OH)^{3}$ aufzufassen.

Es war jetzt von Wichtigkeit dieses Ergebnis durch die Darstellung der analogen tribenzoylierten Substanz einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Monobenzoylbaptigenin: $C^{14}H^{11}O^{6}(C^{7}H^{5}O)$.

Zum Zwecke der Benzoylierung wandte ich mich zuerst der Baumann-Schottenschen Methode[1]) zu, welche darin besteht, dass man die Substanz in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid zusammenbringt. Später hat Panormow[2]) mitgeteilt, dass zur möglichst vollständigen Benzoylierung, wobei er im wesentlichen die Kohlehydrate ins Auge fasst, die Anwendung einer stärkeren Natronlauge, wie sie von Baumann benutzt wird, zu empfehlen sei. Ich habe daher bei meinen Versuchen eine 20proz. Natronlauge zur Anwendung gebracht.

Ich verfuhr dabei folgender Art: 1 g Baptigenin wurde in 15 g 20 % Natronlauge gelöst und wurden in die durch Wasser sorgfältig abgekühlte Lösung 10 g Benzoylchlorid in kleinen Mengen eingetragen, wobei jedes Mal geschüttelt wurde, bis der Geruch nach Benzoylchlorid nicht mehr zu erkennen war. Es kam hierbei anfangs eine gelbliche, zähe Masse zur Abscheidung, welche später zur körnig-krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde mit Wasser gewaschen, bis sich keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Sie wurde alsdann in heissem 90 % Alkohol gelöst und der Lösung hierauf soviel heisses Wasser zugesetzt, bis eben eine geringe Trübung entstand, welche durch einen Tropfen starken Alkohol wieder fortgenommen wurde. Beim Abkühlen krystallisierte die Substanz in undeutlichen, kleinen Nädelchen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte der Körper nicht ganz scharf den Schmelzpunkt 148° C. (unk.)

1) Ber. 17. 2545. Ber. 19. 3219.

2) Ber. 24. 971.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab folgende analytische Daten:

0,2006 g gaben 0,4914 g CO^2 und 0,0720 g H^2O.

Gefunden	Berechnet für $C^{14}H^{11}O^6(C^7H^5O)$
C — 66,81 %	C — 66,32 %
H — 3,99 „	H — 4,20 „

Aus obigem ist ersichtlich, dass die Benzoylierung keine vollständige war, und dass sich jedenfalls hauptsächlich nur der Monobenzoylester gebildet hat.

Tribenzoylbaptigenin: $C^{14}H^9O^6(C^7H^5O)^3$.

Um zu einem Tribenzoylester zu gelangen, wurde in analoger Weise verfahren wie beim Triacetylester.

1 g Baptigenin wurde mit 10 g Benzoesäureanhydrid während zweier Stunden vorsichtig erhitzt. Die Temperatur darf dabei jedoch nicht zu hoch gesteigert werden, weil sonst die Masse sich dunkelbraun färbt und der weiteren Verarbeitung Schwierigkeiten macht. Die Substanz löste sich zu einer klaren, rotbräunlichen Flüssigkeit.

Nach zwei Stunden wurde Wasser zugesetzt und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kräftig geschüttelt, um die gebildete Benzoesäure auszuziehen. Die hierbei abgeschiedene körnig-krystallinische Masse wurde gesammelt, getrocknet und aus siedendem Aceton umkrystalliert.

Der neue Körper bildet eine wollige Krystallmasse, aus kleinen Nädelchen bestehend. Er fängt bei 200° C. zu erweichen an und schmilzt bei 208° C. (unk.)

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz charakterisierte ihn als Tribenzoylbaptigenin.

0,1715 g gaben 0,4468 g CO^2 und 0,0614 g H^2O.

Gefunden	Berechnet für $C^{14}H^9O^6(C^7H^5O)^3$
C — 71,05 %	C — 71,43 %
H — 3,98 „	H — 4,08 „

Acidylierung des Baptisins.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid auf verschiedene Glykoside ist man zu gut charakterisierten Acetyl- und Benzoylderivaten gelangt. So hat Schiff[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicin ein Tetraacetosalicin vom Schmelzpunkt 130° C.[2]) dargestellt. Derselbe Forscher[3])

---

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 154. 1.

[2]) Visser, Inaug.-Diss. Marburg 1896.

[3]) Ann. d. Chem. 161. 71. Ber. 1880. 1950.

erhielt in der nämlichen Weise ein Pentacetylaesculin vom Schmelzpunkt 130° C. und durch Einwirkung von Benzoylchlorid das analoge Pentabenzoylderivat. Es schien daher nicht ohne Interesse, auch aus dem Baptisin zur Bestätigung der im vorstehenden ermittelten Formel ein gut charakterisiertes Acetyl- resp. Benzoylderivat darzustellen.

Es wurde bei der Acetylierung in derselben Weise verfahren, wie oben für das Baptigenin angegeben worden ist. Die Substanz löste sich hierbei zu einer klaren Flüssigkeit. Durch Wasser wurde aus diesem Reaktionsprodukte eine zähe Masse ausgefällt, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol nach Möglichkeit gereinigt wurde. Die hierbei resultierende Substanz schmolz unscharf bei 120° C. (unk.) und gab, bei 100° C. getrocknet, folgende analytische Daten:

	I.	II.
C —	56,68%	56,43%
H —	4,65%	4,61%

Da früher bei dem Triacetylbaptigenin die Acetylbestimmung nach Schiff durch Verseifen mit Magnesiumoxyd keine befriedigende Resultate geliefert hatte, wurde auch jetzt wieder zum massanalytischen Verfahren geschritten,

Gefunden
Acetyl — 26,7%.

Auch diese Resultate stimmen nicht auf ein acetyliertes Baptisin. Es geht jedoch aus diesen Analysen hervor, dass kein einheitlicher Körper vorlag. Es wurde daher von diesen Versuchen Abstand genommen.

Benzoylierung des Baptisins. Zur Darstellung eines benzoylierten Baptisins wurde zuerst die Einwirkung von Benzoylchlorid versucht.

Dazu erwärmte ich 1 g Baptisin mit 10 g Benzoylchlorid in einem Kölbchen während einer Stunde im Wasserbade. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei dunkelbraun. Das Benzoylchlorid wurde dann in einem Schälchen auf dem Wasserbade verdunstet und die rückständige schwarze Masse aus Alkohol umzukrystallisieren versucht. Es gelang mir jedoch nicht hierbei ein benzoyliertes Baptisin zu isolieren.

Weiter wurde die Benzoylierung in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid vorgenommen.

2 g Baptisin wurden in 100 g 18 % Natronlauge gelöst und 10 g Benzoylchlorid unter Abkühlen durch kaltes Wasser in kleinen Teilen eingetragen. Es wurde jedesmal geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Es kam eine zähe Masse zur Ab-

scheidung, welche bald erstarrte. Diese wurde durch Waschen mit Wasser von Natronlauge befreit und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Die exsiccatortrockne Substanz schmolz nicht scharf bei etwa 126° C.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

Gefunden
C — 67,27 %
H — 4,45 „

Auch diese Resultate stehen mit einem benzoylierten Baptisin nicht im Einklang.

Es blieb jetzt noch die Einwirkung von Benzoesäureanhydrid zu studieren übrig.

Ich erwärmte 1 g Baptisin mit 10 g Benzoesäureanhydrid während zweier Stunden bei gelinder Hitze auf der Asbestpappe, wobei bald Lösung eintrat. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene gelblichweisse Masse mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kräftig geschüttelt, um die gebildete Benzoesäure auszuziehen.

Die Substanz löste sich sehr leicht in Aceton; das Baptisin selber und auch das Tribenzoylbaptigenin sind darin schwer löslich. Es hatte somit eine Einwirkung stattgefunden, ohne dass dabei Spaltung und Bildung von Tribenzoylbaptigenin eingetreten war.

Durch mehrmaliges Krystallisieren aus starkem Alkohol wurde die Substanz möglichst gereinigt, zeigte dann aber noch stets einen unscharfen Schmelzpunkt von 126° C.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferte Daten, welche von den obigen beträchtlich verschieden waren.

Gefunden
C — 64,16 %
H — 4,05 „

Auch diese Resultate deuten nicht auf ein gut charakterisiertes Benzoylderivat hin.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid auf das Baptisin Gemische von Körpern entstehen, welche durch Krystallisieren schwer zu trennen sind und deren Natur vorläufig dahingestellt bleiben muss.

Einwirkung von Brom auf das Baptisin.

Da die Acetylierung und Benzoylierung des Baptisins zu greifbaren Resultaten nicht geführt hatte, versuchte ich durch Bromierung weitere Anhaltspunkte bezüglich des Verhaltens dieses Glykosides zu gewinnen.

Da das Baptisin in Wasser unlöslich ist, sich aber in Eisessig leicht löst, wurde für diesen Zweck eine Lösung in letzterer Flüssigkeit angewendet. Fügte ich Brom zu einer Lösung von Baptisin in Eisessig, so verschwand die Bromfarbe nicht. Beim Erwärmen auf 100° C. jedoch wurde die Lösung entfärbt, unter gleichzeitiger Abscheidung eines schweren, weissen, krystallinischen Niederschlages, welcher sich beim Abkühlen noch vermehrte. Das Umkrystallisieren dieser Substanz machte Schwierigkeiten, weil sie sich als schwer löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln erwies. Am besten gelang noch das Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig, woraus der Körper in kleinen weissen Nädelchen erhalten wurde. Bei 250° C. schmolzen diese noch nicht.

Die exsiccatortrockene Substanz, welche beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht verlor, gab folgende analytische Daten.

Gefunden:
C — 34,75 %
H — 1,62 „
Br — 45,93 „

Eine Brombestimmung, welche von Produkten einer zweiten und einer dritten Darstellung ausgeführt wurde, gab beträchtlich niedrigere Werte:

	Gefunden	
	II.	III.
Br	36,89 %	38,26 %

Nach diesen Resultaten war es wahrscheinlich, dass das Baptisin bei dieser Bromierung gespalten wird, und dass alsdann nur das Baptigenin der Bromierung unterliegt.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C^{14}H^{10}O^6Br^2$	$C^{14}H^9O^6Br^3$
C	34,75 %	—	—	38,71 %	32,74 %
H	1,62 „	—	—	2,30 „	1,75 „
Br	45,93 „	36,89 %	38,26 %	36,86 „	46,78 „

Es entstehen also bei der Bromierung des Baptisins anscheinend nur Gemische von einem Di- und einem Tribrombaptigenin. Ihrer schweren Löslichkeit wegen ist die Trennung und Reindarstellung dieser Körper jedoch mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft und mir daher bis jetzt nicht gelungen. Es wurde daher von der Bromierung des Baptisins, bez. Baptigenins vorläufig Abstand genommen.

Prüfung des Baptigenins auf Methoxylgruppen.

Ich habe das Baptigenin als einen trihydroxylierten Körper $C^{14}H^9O^3(OH)^3$ kennen gelernt. Es sind also drei Sauerstoffatome als

OH-Gruppen anwesend. Es war jetzt zu entscheiden, ob die übrigen Sauerstoffatome vielleicht teilweise als Oxymethylgruppen anwesend sind.

Das Baptigenin wurde dazu nach dem Zeisel'schen Verfahren[1]) mit Jodwasserstoffsäure und vorgelegter alkoholischer Silbernitratlösung bei 130—140° C. aus dem Oelbade destilliert. Die Silbernitratlösung war jedoch nach einer Stunde noch ganz klar. Das Baptigenin enthält somit keine Methoxylgruppe und ist daher in folgender Weise zu formulieren:

$$C^{14}H^{9}O^{3}\begin{cases} O-C^{6}H^{11}O^{4} \\ O-C^{6}H^{11}O^{4} \\ OH \end{cases}$$

Um zu entscheiden, ob das Baptigenin, das Spaltungsprodukt des Baptisins, der aromatischen oder der Fettreihe angehöre, wurde versucht durch Einwirkung von Salpetersäure ein gut charakterisiertes Nitroderivat zu erzielen.

Nitrierung des Baptigenins.

Für die Nitrierung kam gewöhnlich nur das Baptisin zur Anwendung, da der Zuckerrest hierbei doch der Oxydation anheimfällt. Ich habe mich jedoch auch überzeugt, dass das Baptigenin die gleichen Substanzen liefert wie das Baptisin selbst. Es wurde folgendermassen verfahren:

10 g Baptisin wurden in kleinen Mengen in 50 ccm Salpetersäure von 1.5 sp. G., welche sich in einem Kolben befand, der durch kaltes Wasser gekühlt wurde, eingetragen, was etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Hierbei trat jedesmal starke Kohlensäureentwicklung auf und die Flüssigkeit färbte sich vom Anfang an dunkelbraun durch das gebildete Stickstoffdioxyd.

Die Lösung wurde über Nacht sich selbst überlassen und dann in das 4—5fache Volum Wasser gegossen. Es schied sich eine reichliche Menge einer voluminösen weisslich-gelblichen Substanz aus. Diese wurde abfiltriert und das rotgelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn die Flüssigkeit einigermafsen konzentriert war, schieden sich an der Oberfläche farnkrautähnliche Blättchen aus, welche sich beim Abkühlen noch vermehrten. Diese Krystalle wurden gesammelt und auf Thonplatten von der anhängenden, stark sauren Mutterlauge befreit. Die Mutterlauge gab beim weiteren Eindampfen noch

---

[1]) Monatsh. f. Ch. 1885. VI, 989.

eine zweite Krystallisation. Die letzte Mutterlauge enthielt nur noch Oxalsäure.

Die Ausbeute betrug 1,6 g. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten. Mit der Lassaigne'schen Probe erwies sie sich als stickstoffhaltig. Es lag somit ein nitrierter Körper vor.

Styphninsäure (Oxypikrinsäure): $C^6H(OH)^2(NO^2)^3$.

Aus Wasser krystallisiert, stellte sie schwach gelb gefärbte Krystallblättchen dar, welche bei 168° C. (unk.) stark aufschäumten, ohne bei dieser Temperatur ganz geschmolzen zu sein. Der Körper enthielt kein Krystallwasser und war sublimierbar. In kaltem Wasser erwies er sich als schwer, in Alkohol und Aether als leicht löslich. Die wässrige Lösung reagierte stark sauer. Beim raschen Erhitzen verpuffte die Substanz, bei vorsichtigem Erhitzen dagegen nicht. Mit Cyankalium und Natronlauge erwärmt, gab die Säure eine ähnliche Reaktion wie die Pikrinsäure, auch wurde ein Wollfaden dauernd gelb gefärbt.

Zwei Verbrennungen im offenen Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale und zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas gaben folgende Resultate:

I.	0,3027 g	gaben	0,3301 g CO^2 und 0,0454 g H^2O.
II.	0,3233 „	„	0,3486 „ CO^2 und 0,0448 „ H^2O.
III.	0,1070 „	„	15,8 cc N, B = 745 mm. t = 21,6° C.
IV.	0,1996 „	„	30,0 cc N, B = 747 mm. t = 21° C.

	Gefunden				Berechnet für $C^6H^3N^3O^8$
	I.	II.	III.	IV.	
C —	29,74 %	29,41 %	—	—	C — 29,39 %
H —	1,67 „	1,54 „	—	—	H — 1,22 „
N —	—	—	16,40 %	16,81 %	N — 17,14 „

Obige Resultate weisen darauf hin, dass die Substanz als Styphninsäure anzusprechen ist, jedoch war der niedrige Schmelzpunkt auffällig. Ich habe mir daher etwas Styphninsäure nach den Angaben von Merz und Zetter[1]) aus Resorcin dargestellt.

Sie krystallisierte aus Wasser in denselben farnkrautähnlichen Blättchen, welche ebenso wie meine Substanz bei 168° C. (unk.) aufschäumten, wobei sie nicht gänzlich geschmolzen waren. Dass that-

---

1) Ber. 12. 2037.

sächlich Styphninsäure vorlag, wurde durch die weitere Untersuchung ausser allen Zweifel gestellt.

Der Herr Dr. F. J. P. van Calker, Professor der Mineralogie in Groningen, war so freundlich, die Krystalle einer krystallographischen und optischen Untersuchung zu unterziehen. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. van Calker an dieser Stelle für die grosse Liebenswürdigkeit meinen herzlichen Dank abzustatten.

Die Resultute sind folgende:

Die Krystalle sind von zweierlei Habitus:

a. dünn tafelförmig, sechsseitig. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Lichte sogleich das einaxige Ringsystem.

b. dick tafelförmig, achtseitig. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Lichte das einaxige Ringsystem nicht, wenn das grösste Flächenpaar normal auf den einfallenden Lichtstrahl liegt.

Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, dass, indem bei den Krystallen a das normal von den Lichtstrahlen durchsetzte grösste Flächenpaar die auf der optischen Axe normale Fläche OP ist, es bei den Krystallen b jedoch ein stärker ausgebreitetes, der optischen Axe paralleles Flächenpaar ∞P ist. Uebrigens sind diese zweierlei Krystalle krystallographisch und optisch gleichartig.

Krystallsystem: Hexagonal.
Optisch: Negativ.

Beobachtete Flächen:
OP; (111); (0001);
P; (100); $(10\bar{1}1)$;
∞P; (211); $(10\bar{1}0)$;

	Gefunden	Berechnet
P:OP	$= 58^0 12' 26''$	$58^0 5'$
P:∞P	$= 31^0 53'$	$31^0 55'$.

Obige Werte stehen auch im guten Einklang mit den Messungen von von Schroeder.[1])

Die Krystalle erweisen sich also krystallographisch und optisch mit der Styphninsäure identisch.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Molekulargrösse bestimmt. Hierzu diente die Methode der Siedepunkterhöhung, wobei ich den Beckmann'schen Apparat benutzte. Als Lösungsmittel wurde absoluter Alkohol angewendet.

Die Resultate der Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

---

1) Ann. Ch. und Ph. N.R. 81. 247.

Ks (für Aethylalkohol) = 11,5

	Gelöste Substanz g'	Menge Alkohol G	Siedep.-erhöhung t^0-t'	$m = 100\,Ks \frac{g'}{G(t^0-t')}$
1.	0,0937 g	10,05 g	0,060°	178,8
2.	0,2826 „	10,05 „	0,168°	192,5
3.	0,4403 „	10,05 „	0,215°	234,3
4.	0,6966 „	10,05 „	0,371°	214,8
5.	0,9835 „	10,05 „	0,464°	242,5

Es ist hieraus ersichtlich, dass bei niedriger Konzentration eine anormale Siedepunkterhöhung eintritt. Der Formel $C^6H^3N^3O^8$ entspricht ein Molekulargewicht = 245.

In grösserer Konzentration liegt jedoch der gefundene Wert diesem sehr nahe.

Styphninsaures Naphtalin: $C^6H^3N^3O^8 \cdot C^{10}H^8 + C^3H^6O$.

Es wurde noch die Naphtalindoppelverbindung dargestellt und in ihrem Schmelzpunkte mit dem der Styphninsäure, aus Resorcin erhalten, verglichen.

Die Verbindung wurde dargestellt durch Lösen von molekularen Mengen Styphninsäure und Naphtalin in Aceton. Diese Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Beide Substanzen krystallisierten in gleich aussehenden, schön gelben Krystallnadeln, welche übereinstimmend bei 159° C. zu erweichen anfingen und bei 163,5° C. (unkorr.) schmolzen. Nölting und Salis[1]) geben an, dass styphninsaures Naphtalin bei 159° C. schmelze.

Die lufttrockene Substanz wurde analysiert.

I. 0,2255 g gaben 0,4472 g CO^2 und 0,0725 g H^2O.
II. 0,2292 „ „ 0,4450 g CO^2 „ 0,0768 „ H^2O.

Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C^6H^3N^3O^8 \cdot C^{10}H^8 + C^3H^6O$
C — 52,87 %	52,95 %	C — 52,90
H — 3,57 „	3,72 „	H — 3,94

Aus obigen Daten geht hervor, dass mein styphninsaures Naphtalin mit Aceton krystallisiert.

Nölting und Salis[1]) teilen eine Analyse mit, welche auf die Formel $C^6H^3N^3O^8 + C^{10}H^8$ ohne Krystallaceton stimmt. Es ist mir nicht recht verständlich, wie diese Forscher zu diesen, von meinen Analysen abweichenden Ergebnissen gelangt sind.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Ber. 15. 1863.



Spezifisch wirkendes Heilmittel gegen **Lungentuberkulose** wird bereits in verschiedenen Kliniken und grösseren Heilanstalten (Görbersdorf, Honnef, Davos, Meran etc.) und von einer grossen Anzahl von Privatärzten angewandt und liegen sehr günstige Berichte über erzielte Erfolge vor.

Verpackung in Fläschchen mit aufgedruckter Gebrauchsanweisung à 100 und 50 Tabletten.

Verkaufspreis: Mk. 4,50 Mk. 2,50
Bezugspreis: „ 3,50 „ 2,00.

Niederlagen in **Berlin:** G. T. P. Richter, Köpnickerstr. 21, Dr. Rob. Groppler, Königin-Augustastr. 50, **Bremen:** Jul. Bergmann, **Breslau:** F. Reichelt (für Schlesien und Posen), **Darmstadt:** Friedr. Schäfer, **Dresden:** Gebr. Stresemann (Mohren-Apotheke), **Elberfeld:** Richard Jacobi (für Rheinland und Westfalen), **Frankfurt a. M.:** J. M. Andreae, **Hamburg:** Wortmann & Möller, **Hannover:** Rump & Lehners, **Leipzig:** C. Berndt & Co., Emil Loewe (Kurprinz-Apotheke), **Lübeck:** Max Jenne, **Nürnberg:** Handelsgesellschaft Noris, Zahn & Co., **Strassburg i. Els.:** Henn & Kittler, **St. Gallen:** C. Fr. Hausmann (für die Schweiz), **Wien:** G. & R. Fritz. [8

Neu erschienen sind:

Vorschriften

über

Einrichtung und Betrieb der Apotheken

sowie

Anweisung

zur

amtlichen Besichtigung der Apotheken in Preussen

vom 16. Dezember 1893 nebst Ergänzungen und Erläuterungen bis zum 1. Juni 1897

und

Polizei-Verordnung über den Handel mit Giften

vom 24. August 1895.

Zusammen in einem Heft (Format der Preussischen Arzneitaxe) mit alphabetischem Inhaltsverzeichnis.

Zu beziehen gegen vorherige Einsendung von **50 Pf.** durch die **Expedition der Apotheker-Zeitung zu Berlin C., Spandauerbrücke 14.**

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Soeben erschienen:

Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer

und anderer moussirender Getränke

von Dr. **B. Hirsch** und Dr. **P. Siedler,**

in Dresden, technischer Leiter der Dr. Struve & Soltmann'schen Mineralwasser-Fabrik in Berlin.

Dritte, neu bearbeitete Auflage. Mit 103 eingedruckten Abbildungen gr. 8. geh. Preis 8 *M.*

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. [10

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse. 43.



ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 5.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.



Ausgegeben den 22. Juli 1897.

INHALT.

Seite

K. Gorter, Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria . 321
J. J. L. van Rijn, Ueber das Carpaïn 332
K. Gerhard, Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine . . . 342
K. Gerhard, Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine . . 355
H. Pommerehne, Ueber Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide 364
A. Soldaini, Ueber die Alkaloide von Lupinus albus 368
J. Lammers, Beiträge zur Kenntnis des Cytisins 374
H. Rumpel, Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin 398

Eingegangene Beiträge.

K. Thaeter, Ueber die quantitative Bestimmung des Santonins.
K. Thaeter, Ueber Helleborin und Helleborein.
H. Kiliani, Zur Digitalisfrage.
van Ledden-Hulsebosch, Die mikroskopische Untersuchung der Exkremente.
W. Schacht, Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff.

(Geschlossen den 17. VII. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein
Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria.

Von Dr. K. Gorter.

(Fortsetzung.)

Erwärmte ich die Naphtalindoppelverbindung der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baptisin erhaltenen Styphninsäure gelinde mit etwas Wasser und filtrierte, dann gab das Filtrat nach Zusatz von Natronlauge und einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung einen penetranten Jodoformgeruch.

Auch der Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° C., wobei das Naphtalin und das Aceton entweichen, steht in bestem Einklang mit der Formel mit Krystallaceton.

0,4630 g verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,2102 g an Gewicht.

Gewichtsverlust.	
Gefunden	Berechnet für $C^6H^3N^3O^8 \cdot C^{10}H^8 + C^3H^6O$
43,37 %	43,15 %

Alles oben mitgeteilte wäre schon ausreichend für die Beweisführung der Identität meiner Substanz mit der Styphninsäure. Ich kann jedoch noch hinzufügen, dass das Kalisalz sich mit einem Ueberschuss von Kalilauge als schwer lösliche orangerote Nädelchen ausfällen lässt. Auch das Baryt- und das Silbersalz sind schwer löslich. Auch das Verhalten bei der Reduktion ist ebenfalls dem der Styphninsäure gleich.

Durch die Bildung der Styphninsäure ist das Baptigenin als ein zur aromatischen Reihe gehöriger Körper, welcher einen Resorcinkern enthält, gekennzeichnet. Das zweite Einwirkungsprodukt der Salpetersäure, welches sich beim Verdünnen mit Wasser ausscheidet, habe ich trotz mehrfacher Bemühung noch nicht analysenrein erhalten können.

Kalischmelze.

Die Nitrierung des Baptisins lehrt, dass dieses Glykosid, bezw. Rhamnosid einen Resorcinkern enthält, da hierbei Styphninsäure (Trinitroresorcin) in beträchtlicher Menge entsteht. Es war daher bei der vorsichtigen Kalischmelze des Baptisins, bez. des Baptigenins, ebenfalls die Bildung von Resorcin zu erwarten.

10 g Aetzkali wurden zur Prüfung dieser Vermutung im Nickeltiegel in 2 cc Wasser gelöst und 1 g Baptisin eingetragen. Das Gemisch wurde auf kleiner Flamme erhitzt. Es trat hierbei starkes Aufschäumen und Entwicklung eines aromatischen Geruches ein. Es wurde hin und wieder die Flamme fortgenommen. Das Schmelzen

wurde mit dieser Vorsicht während einer halben Stunde fortgesetzt. Die Masse hatte sich dann eidottergelb gefärbt; allein an der Oberfläche war sie etwas braun. Die Schmelze löste sich nach dem Abkühlen in verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit mit kreosotartigem Geruch.

Diese Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser an der Luft verdunstet. Es resultierte hierbei eine geringe Menge weisser Nädelchen, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden, gelbroten Mutterlauge befreit wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 96° (unk.). Eisenchlorid gab mit der wässrigen Lösung eine Grünfärbung, welche sich auf Zusatz von Sodalösung in Violett umwandelte.

Eine ammoniakalische Silberlösung (Silbernitratlösung mit einem Tropfen Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit zur Lösung) wurde sofort reduziert. Der Körper war sublimierbar, kennzeichnete sich somit in seinen Eigenschaften als Brenzcatechin.

Resorcin konnte bei dieser kleinen Probe nicht nachgewiesen werden. Es wurde daher dieser Versuch mit einiger Abänderung in etwas grösserem Umfange wiederholt.

10 g Kaliumhydroxyd wurden mit 2 cc Wasser im Nickeltiegel geschmolzen und 3 g Baptisin eingetragen. Es trat hierbei Aufschäumen und Entwickelung eines aromatischen Geruches auf. Das Schmelzen wurde auf kleiner Flamme so lange fortgesetzt, bis sich eine Probe, in Wasser gelöst, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr trübte. Diese Operation dauerte 40 Minuten. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und weiter, wie in Tabelle Seite 323 angegeben, verarbeitet.

Es entstehen somit bei der Kalischmelze des Baptisins im Wesentlichen Brenzkatechin, Resorcin und Ameisensäure; nebenbei treten auch Spuren von Guajacol und anderer nicht näher definierter Substanzen auf.

Oxydation des Baptigenins mit übermangansaurem Kalium.

Es wurde jetzt versucht durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat einen weiteren Einblick in die Struktur des Baptigenins zu gewinnen.

0,500 g Baptigenin wurden zu diesem Zwecke mit Wasser zerrieben und etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt. Zu dieser Flüssigkeit fügte ich in kleinen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur

Die wässerige Lösung der Schmelze wurde zur Abscheidung von Phenolen mit Kohlensäure gesättigt.					
Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser abdestilliert. Der Rückstand zeigte einen deutlichen Kreosotgeruch; er wurde daher mit Wasserdämpfen destilliert.			Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert.		
Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt u. dieser verdunstet. Es blieb hierbei ein sehr geringer Rückstand mit intensivem Kreosotgeruch zurück. Dieser färbte sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schwach grün, und gab mit dem Millon'schen Reagens eine Rotfärbung. Es liegt hier anscheinend Guajacol vor.	Die rückständige Lösung wurde mit Bleizuckerlösung ausgefällt.		Das Destillat reagierte deutlich sauer.		Die rückständige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die dunkelweinrot gefärbte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen braunen Sirup, welcher Neigung zur Krystallisation zeigte. Die Reindarstellung dieser Säure ist mir nicht gelungen. Eisenchlorid färbt gelbbraun, Millon's Reagens giebt keine Färbung.
	Das rote Präzipitat wurde in Essigsäure gelöst, die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit und das gelbe Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess einen Rückstand, welcher sich in seinem Verhalten zu Reagentien als Brenzkatechin kennzeichnete.	Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand aus Aether krystallisierte in langen weissen Nadeln, welche durch Sublimieren gereinigt wurden. Der Körper schmolz bei 105°C. (unk.) und charakterisierte sich weiter in seinem Verhalten zu: 1. Eisenchloridlösung, 2. Schwefelsäure mit Phtalsäure, 3. Weinsäure mit Schwefelsäure als Resorcin.	Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Es blieb hierbei eine Spur einer aromatisch riechenden Säure zurück, welche mit Eisenchlorid und mit dem Millon'schen Reagens sich rot färbte.	Das ausgeschüttelte Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Es blieb ein fester Rückstand, welcher mit As^2O^3 kein Kakodyl gab. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rot. Rhodaneisenlösung wird entfärbt. Sublimatlösung wird zu Calomel, Quecksilberoxydulnitratlösung zu Quecksilber reduziert. Auch Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Kohlenoxyd. Die Säure ist somit als Ameisensäure anzusprechen.	

eine 4%ige Kaliumpermanganatlösung. Hin und wieder wurde etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, damit die Flüssigkeit saure Reaktion behielt.

Das Baptigenin löste sich hierbei unter schwacher Kohlensäureentwickelung langsam auf, trotzdem war es unter diesen Umständen der Einwirkung von Permanganat nur schwer zugänglich.

Wenn die Permanganatfarbe längere Zeit bestehen blieb, wurde die Lösung mit etwas schwefliger Säure entfärbt, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft blieb nur eine sehr geringe Menge einer nadelförmig-krystallinischen Substanz zurück. Diese Krystalle reagierten sauer und zeigten mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.

Der geringen Ausbeute wegen wurde von der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vorläufig Abstand genommen, und wandte ich mich der Oxydation in alkalischer Lösung zu, um hierbei vielleicht eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Zu diesem Zwecke löste ich 4 g Baptigenin in etwa 200 cc 10%ige Natronlauge und fügte bei gewöhnlicher Temperatur eine 4%ige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen hinzu, wobei Erwärmung der Flüssigkeit möglichst vermieden wurde. Das Kaliumpermanganat wurde unter Abscheidung von Manganperoxydhydrat rasch reduziert. Es trat hierbei gleich von Anfang an ein piperonalartiger Geruch auf. Mit dem Zusatz von Kaliumpermanganatlösung wurde so lange fortgefahren, bis die grüne Manganatfarbe längere Zeit bestehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Braunstein durch Einleiten von schwefliger Säure gelöst. Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Einleiten von Kohlensäure entfernt.

Die Lösung zeigte einen starken piperonalähnlichen Geruch. Sie wurde zur Isolierung etwaiger flüchtiger Substanzen aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte den nämlichen Geruch und schwach saure Reaktion. Es wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben hierbei schwach gelblich gefärbte, ölartige Tropfen zurück, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten und den piperonalartigen Geruch wie vorher deutlich erkennen liessen.

Die Menge reichte für eine Schmelzpunktbestimmung leider nicht aus. Ich habe mich daher vorläufig auf einige vergleichende Reaktionen mit dem Piperonal beschränken müssen:

	Piperonal	Oxydations-produkt
Konz. Schwefelsäure.	Rein gelb.	Rein gelb.
Erdmanns Reag.	Prachtvoll orangerot.	Prachtvoll orangerot.
Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat.	Anfangs keine Färbung, nach einiger Zeit gelb.	Anfangs keine Färbung, nach einiger Zeit violett.
Vanadinschwefelsäure.	Gelb.	Gelb.
Eisenchlorid.	Keine Färbung.	Keine Färbung.
Schiffs Reagens (mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung).	Nach einiger Zeit Rotfärbung.	Nach einiger Zeit Rotfärbung.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, ist die Uebereinstimmung beider Körper eine sehr auffällige.

Die Lösung, welche in der Retorte zurückgeblieben war, wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Es blieben nadelförmige Krystalle zurück, welche teilweise zu Rosetten gruppiert waren und eine gelbliche Farbe zeigten. Sie waren in Wasser, Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, gaben mit Eisenchlorid keine Färbung und reagierten sauer. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, war aber auch dann noch schwach gelblich gefärbt und schmolz bei 212—214° C. (unk.)

Es wurde daher eine Reinigung der Substanz durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern durch eine Scheibe Filtrierpapier versucht. Hierbei wurde sie in schönen, zarten, blendend weissen Prismen erhalten, welche bei 212—214° C. (unk.) unter geringer Braunfärbung schmolzen.

Da die Ausbeute viel zu wünschen übrig liess, wurde durch eine geringe Abänderung in dem Verfahren eine bessere Ausbeute zu erzielen versucht.

4 g Baptigenin wurden in 300 cc 5 % Kalilauge gelöst und zu der etwa 30° C. heissen Flüssigkeit 300 cc 3 % Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren hinzugefügt. Nach dem Absetzen wurde von dem Braunstein abfiltriert und dieser mit heissem Wasser nachgewaschen.

Die Flüssigkeit zeigte nicht vom Anfang an den penetranten, piperonalartigen Geruch, wie bei dem ersten Versuch. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und dann aus einer Retorte etwa der dritte Teil abdestilliert.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt: die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen weissen festen Rückstand, welcher bei 217—219° C. (unk.) schmolz.

Der Körper zeigte in alkoholischer Lösung schwach saure Reaktion und gab in dieser Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Schwefelsäure allein und auch Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure (Erdmanns Reagens) färbten ihn gelb.

Die Substanz wurde durch Sublimieren zwischen zwei Uhrgläsern in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 218—219° C. (unk.) erhalten.

Offenbar war unter diesen Versuchsbedingungen ein ganz andrer Körper entstanden, wie bei dem ersten Oxydationsversuch.

Die rückständige Lösung in der Retorte wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstand ein Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. (Ausbeute 70 mg.)

Der Schmelzpunkt wurde bei 225° C. (unk.) gefunden.

Die Substanz wurde sublimiert und schmolz dann bei 209 bis 214° C. (unk.)

Einwirkung von Natronlauge auf das Baptigenin.

Wie ich schon früher bei der Acetylbestimmung des Triacetylbaptigenins erörtert habe, entsteht bei der Einwirkung von Natronlauge auf diese Substanz ein neuer Körper, welcher in silberglänzenden Blättchen krystallisiert und bei 148° C. (unk.) schmilzt. Ich habe versucht, die gleiche Substanz durch Einwirkung von Natronlauge auf das Baptigenin, bez. auf das Baptisin zu gewinnen.

1 g Baptigenin wurde zu diesem Zwecke mit 5% Natronlauge auf der Asbestpappe am Rückflusskühler erhitzt. Es löste sich die Substanz anfangs mit grüner Farbe, welche sich bald in eine rotbraune umwandelte. Nach zweistündigem Kochen wurde die Lösung, welche einen aromatischen Geruch zeigte, mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich hierbei eine harzartige Masse aus. Diese wurde nach dem Abkühlen gesammelt, in verdünntem Alkohol gelöst und mit frisch ausgeglühter Tierkohle möglichst entfärbt. Aus dem Filtrat schied sich der neue Körper krystallinisch aus; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte er schliesslich in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 148° C. (unk.) erhalten werden.

Da das Entfärben bei dieser Darstellung eine sehr zeitraubende und langwierige Arbeit ist, habe ich mich nach einer bequemeren Beseitigung der harzartigen Produkte umgesehen und diese auch mit bestem Erfolge durchführen können, wenn ich die harzartige Masse mit

Ligroin auskochte. Das Ligroin lässt den Farbstoff vollständig ungelöst zurück, so dass beim Abkühlen der Ligroinlösung der neue Körper in weissen Nadeln direkt auskrystallisiert.

Für diesen Zweck eignet sich auch das Benzol ganz gut. Man erhält hierbei den Körper zwar etwas mehr gefärbt, jedoch ist es unschwer ihn durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein zu erhalten.

Für die Darstellung in etwas grösseren Mengen dieser Verbindung, die als Baptigenetin bezeichnet sein mag, habe ich später das Baptisin direkt als Ausgangsmaterial gewählt.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Baptigenin, bezw. Baptisin entstehen auch Spuren einer aromatisch (piperonalähnlich) riechenden Substanz, welche durch Destillieren der alkalischen Flüssigkeit und Ausschütteln des Destillates mit Aether gewonnen werden können.

Baptigenetin: $C^{12}H^{10}O^{4}$.

Das Baptigenetin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen, vom Schmelzpunkt 148° C. (unk.) Es löst sich in kaltem Wasser nur ganz wenig, etwas mehr in heissem. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In heissem verdünntem Alkohol ist es leicht, in kaltem wenig löslich. Es löst sich leicht in 95% Weingeist, sowie in Chloroform, Aceton, Aether, Essigäther und Eisessig. In Schwefelkohlenstoff ist das Baptigenetin unlöslich. In heissem Ligroin löst es sich ziemlich gut auf und krystallisiert beim Abkühlen vollständig wieder aus. Benzol löst es in der Siedehitze leichter als Ligroin.

In alkoholischer Lösung reagiert das Baptigenetin sehr schwach sauer. Eisenchlorid färbt diese Lösung, ebenso wie die Lösung des Baptigenetins in Aceton, intensiv rot. Diese Färbung verschwindet durch Salzsäure nicht; Zusatz von Sodalösung giebt keinen charakteristischen Farbenumschlag (das Eisen wird gefällt). Schwefelsäure allein färbt anfangs schmutzig olivengrün, später violett.

Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure (Erdmanns Reagens) färbt intensiv rotbraun.

Mit Natriumhypochlorit giebt das Baptigenetin eine Rotfärbung. Es reduziert die Fehling'sche Kupferlösung beim Kochen nicht, wohl aber beim Stehen in der Kälte die ammoniakalische Silberlösung.

Durch Lösen molekularer Mengen von Baptigenetin und Pikrinsäure in Aceton, und Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher

Temperatur. resultieren nur Einzelkrystalle von Baptigenetin und von Pikrinsäure. Das Baptigenetin bildet somit keine Doppelverbindung mit Pikrinsäure.

Das Baptigenetin ist in 4% Lösung in Aceton optisch inaktiv.

Es schmilzt ohne zu sublimieren; die geschmolzene Masse erstarrt wieder krystallinisch.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab folgende analytische Daten.

I.	0,1970 g gaben	0,4788 g CO^2	und 0,0788 g H^2O.
II.	0,1824 g „	0,4440 g CO^2	„ 0,0724 g H^2O.
III.	0,1911 g „	0,4660 g CO^2	„ 0,0777 g H^2O.
IV.	0,1975 g „	0,4805 g CO^2	„ 0,0799 g H^2O.

	Gefunden				Berechnet für $C^{12}H^{10}O^4$
	I.	II.	III.	IV.	
C —	66,29%	66,39%	66,50%	66,36%	C — 66,06%
H —	4,44 „	4,41 „	4,52 „	4,50 „	H — 4,59 „

Die Formel des Baptigenetins $C^{12}H^{10}O^4$ differiert somit um $C^2H^2O^2$ von der des Baptigenins $C^{14}H^{12}O^6$.

Ich habe mich zunächst bemüht, Aufschluss über die Anzahl der Hydroxylgruppen, welche noch in dem Baptigenetin vorhanden sind, zu erhalten.

Diacetylanhydrobaptigenetin: $C^{12}H^6O^3(C^2H^3O)^2$.

Für die Acetylierung wurde 1 g Baptigenetin mit 1 g frisch entwässertem essigsaurem Natrium und 10 g Essigsäureanhydrid während zweier Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die Substanz sich leicht zu einer gelblichroten Flüssigkeit löste. Diese wurde dann mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene, braungefärbte, krystallinische Masse mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen. Hierbei blieb eine weisse, krystallinische Substanz ungelöst zurück, welche sich in Aceton leicht löste.

Beim freiwilligen Verdunsten der Acetonlösung an der Luft krystallisierte der neue Körper in tafelförmigen, gut ausgebildeten Krystallen. Diese verloren beim Trocknen bei 100° C. nichts an Gewicht. Der Schmelzpunkt wurde bei 192—194° C. (unk.) gefunden. Eisenchlorid färbte die Acetonlösung nicht rot.

Eine Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,2031 g gaben 0,5030 g CO^2 und 0,0779 g H^2O.

Gefunden	Berechnet für $C^{12}H^6O^3(C^2H^3O)^2$
C — 67,54%	C — 67,60%
H — 4,26 „	H — 4,22 „

Es ist also bei der Acetylierung des Baptigenetins unter gleichzeitiger Wasserabspaltung ein Diacetylanhydrobaptigenetin entstanden.

Nach den vorliegenden Beobachtungen über das Baptigenetin, im Zusammenhang mit der Thatsache, dass das Baptisin bei der Kalischmelze im wesentlichen Resorcin und Brenzkatechin nebeneinander lieferte, lag die Vermutung nahe, dass dieser Körper ein Tetraoxydiphenyl von folgender Struktur sei.

$$\begin{array}{l} C^6H^3 < \begin{array}{l} OH \quad 2 \\ OH \quad 1 \end{array} \\ | \\ C^6H^3 < \begin{array}{l} OH \quad 1 \\ OH \quad 3 \end{array} \end{array}$$

Mit dieser Formel würde die gleichzeitige Bildung von Resorcin und Brenzkatechin bei der Kalischmelze im vollen Einklang stehen. In diesem Falle müsste jedoch das Baptigenetin bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl liefern, was jedoch, wie die bezüglichen Versuche lehrten, sich nicht als zutreffend erwies. In welcher Beziehung Baptigenin und Baptigenetin zu einander stehen, habe ich vorläufig noch nicht entscheiden können. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass das Baptigenetin aus dem Baptigenin unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure hervorgeht.

Physiologische Wirkung des Baptisins.

Um zu konstatieren, ob das Baptisin giftig oder ungiftig sei, wurden einige Versuche an Landfröschen (Rana temporaria) angestellt. Weil das Glykosid in Wasser sich nicht löst, wurde es mit Wasser gut zerrieben und dann in dieser Form subcutan eingespritzt.

Ich fand hierbei, dass 10 mg selbst nach längerer Zeit keine giftige Wirkung äusserten. Es wurde dann noch zweimal jedesmal 10 mg bei demselben Frosch eingespritzt; jedoch das Tier blieb ganz normal wie vorher.

Auch Versuche, wobei ich 50 mg Baptisin auf einmal einspritzte, hatten denselben negativen Erfolg. Es ist das Baptisin somit für Frösche vollständig ungiftig.

B. Baptitoxin,

das Alkaloid der Wurzel von *Baptisia tinctoria R.Br.*

Darstellung. Der verdünnt alkoholische Auszug der Wurzel enthielt, wie schon früher erörtert, nur Spuren von Alkaloid. Die mit Alkohol erschöpfte Wurzel wurde daher noch mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme extrahiert, die so erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft und mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Aus dieser Lösung wurde das Alkaloid durch Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und der rückständige, schwach braun gefärbte Sirup in absolutem

Alkohol gelöst. Diese Lösung reagierte stark alkalisch auf Lackmus. Nach Zusatz von 50% Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion krystallisierte das salpetersaure Salz in schönen, öfters zu Rosetten gruppierten, weissen Blättchen aus. Die Krystalle wurden gesammelt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute aus 4,1 kg der Wurzel betrug nur 1,2 g salpetersaures Salz. Es wurde in etwas Wasser gelöst und diese Lösung über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Baptitoxinnitrat.
(Cytisinnitrat.)

Das salpetersaure Salz wurde aus Wasser in grossen, harten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche noch eine schwach gelbliche Farbe zeigten. Es wurde zwischen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und dann bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht erhitzt.

0,4272 g verloren dabei 0,0278 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HNO^3 + H^2O$
H^2O — 6,51%	H^2O — 6,64%.

Das wasserfreie Salz wurde zur Bestimmung der spezifischen Drehung angewendet. Dieselbe ergab sich als:

$$[\alpha]_D = -85^0\,52' \quad \begin{matrix} l = 2 & d = 1{,}01 \\ p = 2{,}873 & t = 19^0\,C. \end{matrix}$$

Van de Moer[1]) fand für das Cytisinnitrat in wässriger Lösung:

$$[\alpha]_D = -90^0\,10', \quad c = 5, \quad l = 2, \quad t = 11^0\,C.$$
$$[\alpha]_D = -89^0\,20', \quad c = 2{,}5 \quad l = 2, \quad t = 11^0\,C.$$

Für das krystallisierte Cytisinnitrat in wässeriger Lösung giebt Partheil[2]) an:

$$[\alpha]_D = -82^0\,37' \qquad p = 1{,}9848; \; d = 1{,}0075; \; t = 17^0\,C.$$

Baptitoxin.
(Cytisin.)

Die freie Base schmolz bei 152—153° C. (unk.), übereinstimmend mit den Angaben von Partheil[3]).

Sie löste sich leicht in Wasser; diese wässerige Lösung reagierte stark alkalisch auf Lackmus. Die Base erwies sich auch als leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigäther.

---

1) Arch. d. Pharm. 1891. 40.
2) Arch. d. Pharm. 1892. 460.
3) Arch. d. Pharm. 1892. 458.

Eisenchlorid gab eine Rotfärbung, welche durch eine Spur Wasserstoffsuperoxydlösung verschwand. Beim gelinden Erwärmen trat eine schön blaue Färbung auf: Van de Moer'schen Cytisinreaktion.

Die spezifische Drehung des Baptitoxins wurde für eine wässerige Lösung desselben von 0.4220 g in 14.2296 g Wasser im Laurent'schen Halbschattenapparat bestimmt.

Ich fand dabei $[\alpha]_D = -118^0\ 55'$ $p = 2,88$; $d = 1,01$; $l = 2$; $t = 19^0$ C.

Van de Moer[1]) fand für die wässerige Cytisinlösung:

$[\alpha]_D = -120^0$ $c = 2$; $l = 2$; $t = 12^0$ C.

Partheil[2]) erhielt folgendes Resultat:

$[\alpha]_D = -119^0\ 57'$ $p = 1,9908$; $d = 1,0046$; $t = 17^0$ C.

Baptitoxinchlorhydrat.
(Cytisinchlorhydrat.)

Das Salz wurde aus Wasser in grossen Krystallen erhalten.

Eine Krystallwasserbestimmung des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0.3730 g verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,0280 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C^{11}H^{44}N^2O \cdot HCl + H^2O$
H^2O — 7,50 %	H^2O — 7,36 %.

Von diesem bei 100° C. getrockneten Salze wurden zwei Salzsäurebestimmungen ausgeführt:

Gefunden	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HCl$
HCl 16,11 %	HCl · 16,11 %
15,92 „	

Aus dem Filtrat von dieser Salzsäurebestimmung wurde das Goldsalz dargestellt.

Baptitoxingoldchlorid (Cytisingoldchorid): $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HAuCl^4$.

Das Baptitoxingoldchlorid wird aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung als ein zitronengelber Niederschlag gefällt. Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, stellt es rotbraune, meistens hakig gekrümmte Krystallnädelchen dar vom Schmelzpunkt 212° bis 213° C. (unk.) wie auch Partheil[3]) für das Cytisingoldchlorid angiebt. Es enthält kein Krystallwasser.

---

1) Arch. d. Pharm. 1891. 40.

2) Arch. d. Pharm. 1892. 459.

3) Arch. d. Pharm. 1892. 469.

Eine Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale gab folgendes Resultat:

0,2379 g Goldsalz gaben 0,2155 g CO^2 und 0,0704 g H_2O. Im Schiffchen blieben 0,0888 g Gold zurück.

Gefunden	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O \cdot HAuCl^4$
C — 24,70 %	C — 24,92 %
H — 3,28 „	H — 2,83 „
Au — 37,32 „	Au — 37,12 „

Die völlige Uebereinstimmung des Baptitoxins mit dem Cytisin ergab sich weiter auch durch die physiologische Wirkung desselben. Die Wirkung beider Basen auf Frösche war durchaus die gleiche.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. P. C. Plugge im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium in Groningen angefangen und unter Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Schmidt im pharmazeutisch-chemischen Institut in Marburg fortgesetzt und abgeschlossen.

Die weiteren Untersuchungen über die Bestandteile der Wurzel von *Baptisia tinctoria R.Br.* werden vorbehalten.

Ueber das Carpaïn.

II. Mitteilung von Dr. J. J. L. van Rijn.[1])

(Eingegangen den 3. Mai 1897).

Nach meiner ersten Publikation über dieses Alkaloid habe ich mich sehr darum bemüht, um mehr Material zur Fortsetzung meiner Untersuchungen zu erhalten. Da die verschiedenen Handelsfirmen noch immer 30 Mk. für das Gramm Carpaïn notieren, konnte ich nicht daran denken, dasselbe aus einer dieser Quellen zu beziehen und entschloss ich mich daher, Rohmaterial aus Indien kommen zu lassen, um das Alkaloid selbst darzustellen. Es ist mir gelungen, ungefähr 500 kg getrocknete Blätter der *Carica Papaya L* zu erhalten, welche teilweise in früher von mir beschriebener Weise auf Alkaloid verarbeitet wurden. Leider war aber der Alkaloidgehalt ziemlich gering, so dass es geraume

---

1) I. Mitteilung diese Zeitschrift 1893, S. 184.

Zeit dauerte, ehe ich im Besitze einer einigermassen genügenden Menge Carpaïn war. Diese Menge wurde bedeutend vermehrt, als ich im Frühjahr 1896 von der Firma E. Merck in Darmstadt 25 g reines Carpaïn erhielt, welche mir für meine Untersuchungen zur freien Verfügung gestellt wurden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle der Firma E. Merck meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Diese Abhandlung wird nur einige vorläufige Mitteilungen enthalten, welche ich mich genötigt sehe, schon jetzt zu publizieren, da ich durch die Aenderung meiner Thätigkeit im Anfang des Jahres 1896 ganz unerwartet diese Untersuchungen unterbrechen musste und dieselben auch nicht vor dem Ende dieses Jahres wieder aufnehmen kann.

Die krystallographische Beschreibung des Carpaïns wurde schon 1891 von Prof. Dr. A. W. Wichmann-Utrecht an Dr. M. Greshoff gesandt und mir 1893 zur Publikation überlassen. Es sei mir gestattet, den Herren Prof. Wichmann und Dr. Greshoff meinen Dank hierfür auszusprechen.

Ehe ich zur Beschreibung der analystischen Daten übergehe, möchte ich noch auf eine Abhandlung von A. G. Vorderman (Teysmannia 1894) hinweisen, in welcher, neben einigen Bemerkungen über den medizinischen Gebrauch der Papayablätter, auf eine eigentümliche Methode aufmerksam gemacht wird, welche die Eingeborenen auf Java benutzen, um den bitteren Geschmack der Blätter zu entfernen. Zu diesem Zwecke dient ein kompakter, hellgelblichgrauer Schieferthon (Wadas), welcher im Desa Kali bawang der Abteilung Ledok (Residenz Bagelen) sehr allgemein vorkommt. Die Blätter werden mit Wasser gekocht, zu der kochenden Flüssigkeit eine unbestimmte Menge von diesem Schieferthon zugesetzt und alsdann abermals gekocht. Der Prozess ist damit vollendet und der bittere Geschmack des Auszuges verschwunden. Vorderman ist der Ansicht, dass diese Erscheinung wahrscheinlich durch eine Zersetzung des Carpaïns erklärt werden muss. Ich bin aber anderer Meinung, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass das gegenüber verschiedenen chemischen Agentien so resistente Alkaloid durch eine so einfache Behandlung mit Schieferthon angegriffen werden soll. Vielmehr muss hier wohl an eine mechanische Festlegung des Alkaloids durch den Thon gedacht werden, welche natürlich nur zu entscheiden ist, wenn man versucht, das Carpaïn wieder dem Thon zu entziehen. Ich werde diesen Versuch anstellen. Sehr merkwürdig bleibt diese Thatsache jedenfalls, weil sich daraus ergiebt, dass die Eingeborenen schon ein Verfahren zur Entziehung des Carpaïns aus seinen Lösungen kannten, ehe das Alkaloid selbst entdeckt war.

In Bezug auf die physiologische Wirkung möchte ich noch erwähnen, dass durch die ausführlichen Untersuchungen von Dr. C. L. Rümke

bestätigt worden ist. dass das Carpaïn in ganz anderer Weise auf das Herz wirkt wie Digitalis. Carpaïn wirkt sowohl in kleinen, als auch in grossen Dosen paralysierend auf das Herz, und diese Wirkung findet sehr wahrscheinlich statt durch einen direkten Einfluss auf den Herzmuskel, ohne dabei die Nerven zu berühren. Oefters tritt dabei eine starke und schnelle Verminderung des Blutdruckes auf. Von einer kumulierenden Wirkung des Carpaïns ist aber nichts mit Sicherheit bekannt, während diese ja bei Anwendung von Digitalis öfters wahrgenommen ist.

Vorderman giebt eine Vorschrift, welche mit gutem Erfolg bei Fieber, welches nach der Behandlung mit Chinin noch zurückbleibt, angewendet werden soll: Man nehme drei junge Papayablätter und lasse dieselben mit drei Tassen Wasser gut aufkochen. Nach dem Abkühlen trinkt man, ohne die Blätter zu entfernen, diesen Auszug in drei Portionen in einem Tage. Diese Anwendung darf nicht mehr als fünf Tage hintereinander wiederholt werden: sollte alsdann das Fieber noch nicht verschwunden sein, so muss mit dem weiteren Gebrauch des Heilmittels erst fünf Tage gewartet werden. Diese Warnung vor dem längeren Gebrauch der Papayablätter beruht auf der Wahrnehmung, dass bei fortgesetzter täglicher Anwendung unerwartet Erscheinungen auftreten, welche auf eine schädliche Wirkung auf das Herz hinweisen. Hieraus würde man schliessen können, dass auch das Carpaïn in kleinen Dosen kumulierend wirken kann.

Die Papayablätter werden vorläufig nur von den Eingeborenen als Heilmittel angewendet, es erscheint mir jedoch sehr wünschenswert zu sein, das Carpaïn einer weiteren physiologischen Prüfung zu unterwerfen, um hierdurch zu ermitteln, ob dasselbe nicht auch für den Europäer ein brauchbares Heilmittel darbietet.

Ueber die Frage der Herkunft der *Carica Papaya L.* kann ich jetzt noch mitteilen, dass sich aus den Forschungen von Dr. Bretschneider ergeben hat. dass dieser Baum erst nach der Entdeckung Amerikas von den Spaniern und Portugiesen nach China und weiter nach Ostasien gebracht ist. Die Sinologen, welche behaupteten, dass der Papayabaum schon in älteren Zeiten in China einheimisch und unter dem Namen Baum-Melone (Mu kua) bekannt war, verwechseln nach Bretschneider *Carica Papaya* mit *Cydonia Sinensis.*

Zusammensetzung des Carpaïns.

Zur Bestätigung der von mir für das Carpaïn angegebenen Formel $C_{14}H_{25}NO_2$ ist es mir angenehm, die Resultate mitteilen zu können, welche Dr. Greshoff bei den Analysen, die er 1891 im Buitenzorg'schen Laboratorium ausführte und welche mir zur Publikation überlassen sind, erhielt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Ber. für $C_{14}H_{25}NO_2$
C	68,6	69,6	69,3	—	—	70,29%
H	10,5	10,6	10,5	—	—	10,46 „
N	—	—	—	6,07	6,02	5,85 „

Das für Analyse I benutzte Carpaïn war durch das Trocknen bei 110° teilweise zersetzt.

Methylcarpaïn.

Wird Carpaïn mit überschüssigem Jodmethyl übergossen, so entsteht unter Wärmeentwickelung eine braune Lösung, welche sich bald in zwei Schichten trennt, von welchen die Obere prachtvoll grün gefärbt, die Untere anfangs trübe, später aber wasserhell erscheint. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde nach Uebersättigung mit Natronlauge, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine dunkelgefärbte, sirupartige Masse, welche in Alkohol gelöst, nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung, allmählich in krystallinische Form überging.

Das Methylcarpaïn bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, kleine farblose Prismen, welche bei 71° C. schmelzen.

Das krystallwasserfreie Platindoppeltsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. aus 0,230 g Pt. Doppeltsalz wurde erhalten 0,049 g Pt.
II. „ 0,152 „ „ „ „ „ 0,032 „ „

also in Prozenten:		Berechn. für:
I.	II.	$(C_{14}H_{24}(CH_3)NO_2HCl)_2PtCl_4$
21,30	21,18	21,24%

Die Resultate der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylcarpaïn und auf Methylcarpaïnmethyljodid werde ich später mitteilen.

Bei der Darstellung des Methylcarpaïns war es sehr auffallend, dass die Ausbeute gegen die berechnete Menge bedeutend zurückblieb und nur 60% des angewandten Carpaïns an Methylcarpaïn erhalten wurden. Da die wässerige, deutlich alkalisch reagierende Lösung mit Aether völlig erschöpft wurde, und daher auch eventuell anwesendes, unverändertes Carpaïn zurück gewonnen werden musste, blieb nur die Erklärung übrig, dass bei der Einwirkung des Jodmethyls neben dem jodwasserstoffsaurem Methylcarpaïn noch ein zweites Produkt entstanden war, welches in Aether unlöslich ist. Die wässerige Lösung wurde daher schwach angesäuert und nach dem Eindampfen, zur Entfernung des schwefelsauren Alkalis, mit Alkohol gemischt. Beim Stehen der konzentrierten alkoholischen Lösung blieb ein Sirup zurück, welcher sich im Exsiccator in eine krystallinische Masse verwandelte. Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aceton erhielt ich eine nicht unbedeutende Menge einer körnig-krystallinischen Substanz, welche völlig weiss erschien und sehr hygroskopisch war.

Diese Verbindung erwies sich als jodhaltig; sie bräunte sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 157° und verkohlte bei 200° völlig,

ohne zu schmelzen. Dies eigentümliche Verhalten des Carpaïns bei der Einwirkung von Jodmethyl verdient besondere Erwähnung, da mir ein ähnliches Verhalten bei anderen Alkaloiden mit sekundärer Amingruppe nicht bekannt ist. Durch Analyse werde ich die Zusammensetzung dieses neuen Körpers ermitteln.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Carpaïn, Methylcarpaïn und Nitrosocarpaïn.

Da früher bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Carpaïn kein fassbares Produkt erhalten wurde, ist dieser Versuch wiederholt worden, aber mit gleichem Erfolg. Ich erhielt eine zähe, dunkelgelb gefärbte Masse, welche nicht krystallisierte und auch mit Platin- und Goldchlorid keine krystallisierbaren Verbindungen gab.

Um nun auf einem Umwege denselben Zweck zu erreichen, nämlich zu ermitteln, ob das Carpaïn eine OH-Gruppe enthält, wurde versucht, das Benzoylchlorid auf Methylcarpaïn einwirken zu lassen. Man würde hierbei dem Eintreten einer Benzoylgruppe an das Stickstoffatom vorbeugen und gegebenen Falls nur eine Verbindung erhalten, in welcher das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch Benzoyl ersetzt ist. Der Erfolg war jedoch nicht günstiger; obwohl das Methylcarpaïn hierbei verändert wurde, indem ein Produkt entstand, welches sich einigermassen krystallisationsfähig zeigte, ist es mir doch nicht gelungen, eine analysierbare Verbindung zu erhalten. Die Thatsache, dass durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Methylcarpaïn eine neue Verbindung entstanden war, lässt jedoch vermuten, dass im Carpaïn wirklich eine OH-Gruppe vorhanden ist. Zum Schluss wurde noch ein dritter Weg eingeschlagen, indem ich ausging von dem leicht krystallisierbaren Nitrosocarpaïn. Allerdings sind einige Fälle bekannt, wo bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrosamine auch die Nitrosogruppe eliminiert wird, jedoch würde ein derartiger Vorgang leicht zu konstatieren sein.

Eine kleine Menge Nitrosocarpaïn wurde zu diesem Zwecke mit Benzoylchlorid und Kalilauge übergossen, und nachdem die Reaktion in der Kälte beendet war, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde hierbei eine leicht krystallisierbare Verbindung erhalten, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich war. Die farblose Verbindung schmolz bei 100° C., während der Schmelzpunkt des Nitrosocarpaïns bei 145° liegt. Das erhaltene Produkt war also ein neuer Körper, umsomehr, als derselbe die Nitrosogruppe noch unverändert enthielt, wie durch die Liebermann'sche Nitrosoreaktion nachgewiesen wurde. Ob diese Verbindung im wesentlichen ein Benzoyl-Nitrosocarpaïn darstellt, werde ich durch die Analyse ermitteln.

Spaltung des Carpaïns.

Um durch Zerlegung des Carpaïnmoleküls eine bessere Einsicht in die Konstitution desselben zu erhalten, wurde versucht, das Carpaïn mittelst Säuren und Alkalien in einfacher zusammengesetzte Körper zu spalten. 1 g Carpaïn wurde zu diesem Zwecke während 12 Stunden mit 60 ccm 1 %iger alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verdunstung des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, und nach dem Uebersättigen mit Kalilauge mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten beinahe 1 g einer krystallisierten Substanz, welche fast ganz aus unverändertem Carpaïn bestand. Durch fraktionierte Krystallisation gelang es mir jedoch, eine sehr kleine Menge einer Base zu gewinnen, welche sich durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt, sowie besonders durch ihre Löslichkeit in Wasser von dem Carpaïn unterschied. Diese Base krystallisierte in seideglänzenden, filzigen Nadeln, welche leicht in Wasser, Aether und Alkohol löslich waren. Die Schwefelsäurelösung gab mit Kaliumquecksilberjodid einen voluminösen Niederschlag.

Gleichzeitig wurde ein wenig Carpaïn mit 60 ccm Barytlösung bis zur völligen Lösung (ungefähr 50 Stunden) gekocht. Es entwickelten sich hierbei alkalisch reagierende Dämpfe. Aus der Lösung konnte eine in Aether lösliche, in Wasser schwer lösliche Verbindung erhalten werden, welche sauer reagierte und anscheinend krystallisiert war.

Oxydation des Carpaïns mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

In meiner ersten Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass bei der Oxydation des Carpaïns mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung eine stickstofffreie Säure entsteht, welche ich damals wegen Mangel an Material nicht weiter definieren konnte. Ich habe auch diese Versuche wieder aufgenommen und dabei ein Säuregemisch erhalten, welches anscheinend aus wenigstens zwei verschiedenen Substanzen besteht.

Bei der Ausschüttelung mit Aether erhielt ich eine krystallisierte, rein weisse Substanz, welche bei 91° anfing zu erweichen und erst bei 124° völlig geschmolzen war. Die Ausbeute war nur sehr gering. Bei fraktionierter Krystallisation gelang es mir, das Gemisch in drei Portionen zu zerlegen, von denen der Schmelzpunkt bei 70—90° C., 90—113°, 113—124° gefunden wurde. Ausserdem wurde eine sehr kleine Menge einer Säure erhalten, welche bei 124—125° schmolz. Es war aber durch diese Behandlung die Menge der einzelnen Fraktionen so klein geworden, dass von einer Analyse abgesehen werden musste und nur ermittelt werden konnte, dass das Gemisch stickstofffrei war.

Neben unverändertem Carpaïn konnte aus der Lösung, aus welcher durch Ausschütteln mit Aether das obengenannte Säuregemisch erhalten

worden war, eine krystallisierte Substanz erhalten werden, welche bei 220^0 unter teilweiser Zersetzung schmolz, und in Aether unlöslich war. Diese Substanz enthielt Stickstoff, reagierte neutral und gab in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei Niederschläge. Vermutlich liegt hier das Kaliumsalz einer stickstoffhaltigen Säure vor, denn beim Erhitzen auf dem Platinblech blieb nach dem Verkohlen ein wenig Asche zurück.

Carposid.

Da die Anwesenheit eines saponinartigen Körpers in den Blättern der *Carica Papaya* noch immer nicht entschieden ist, wurde die grosse Materialmenge benutzt, um in dieser Hinsicht in Klarheit zu kommen. Es wurde zu diesem Zwecke die wässerige Flüssigkeit verwendet, aus welcher durch Ausschütteln mit Aether das Carpaïn gewonnen war. Mit essigsaurem Blei wurde kein Glukosid gefällt, während aus dem hellgelben Niederschlag mit Bleiessig, ein Glukosid erhalten wurde, welchem ich den Namen Carposid beilegen möchte.

Dem Carposid fehlen aber alle Saponineigenschaften, und ich muss mich somit Dr. M. Greshoff anschliessen, welcher die Anwesenheit eines Saponins in den Papayablättern bestritten hat. Die genaue Beschreibung der Darstellung dieses Glukosids werde ich später mitteilen, wenn näheres über seine Eigenschaften bekannt sein wird. Vorläufig erwähne ich nur, dass das Carposid eine weisse Masse darstellt, welche aus feinen Krystallnadeln besteht und äusserst hygroskopisch ist.

Carposid ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung wird durch alkalische Kupferlösung nicht verändert, wohl aber nach vorherigem Kochen mit verdünnten Säuren.

Krystallographische Beschreibung des Carpaïns und einiger seiner Salze.

Von Prof. A. Wichmann.

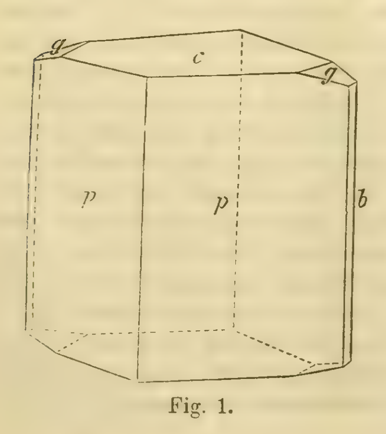


Fig. 1.

Carpaïn. (Fig. 1.)

Schmelzpunkt 121^0. Krystallisiert aus Alkohol. Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,78763 : 1 : 0,28454.

Beobachtete Formen:

$c = oP$ (001)
$p = \infty P$ (110)
$p' = \infty \breve{P}\, ^5/_4$ (540)
$q = \breve{P} \infty$ (011)
$b = \infty \breve{P} \infty$ (010)

Die mit einem Stich ins Gelbe, fast farblosen Krystalle sind kurz prismatisch nach der Vertikalaxe,

bis 5 mm lang und $2^1/_2$ mm breit. Die Flächen des Grundprismas und der Basis sind stets vorhanden, zuweilen erscheinen diejenigen des Brachydomas, während das Mahrodoma sowie das Prisma $\infty P^5/_4$ nur einmal beobachtet wurden.

Die Flächen geben nur teilweise gute Spiegelbilder, sie sind zuweilen gekrümmt, noch häufiger aber mit Unebenheiten versehen.

	Beobachtet:	Berechnet:
p : p = (110) : ($\bar{1}$10)	=*103° 33′	—
q : q = (011) : (0$\bar{1}$1)	=*148° 13′	—
q : c = (011) : (001)	= 163° 56′	164° 7′
q : b = (001) : (010)	= 104° 57′	105° 53′
p : b = (110) : (010)	= 127° 10′	128° 13′ 30″
p : p′ = (110) : (540)	= 161° 17′	162° 7′ 4″
p′ : p′ = (540) : ($\bar{5}$40)	= 113° 58′	112° 12′ 52″.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach dem Prisma ∞P, vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Mahropinakoid.

Erste Mittellinie die Axe a.

Winkel der optischen Axen sehr gross. Die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument am Rande des Gesichtsfeldes.

Lässt man die alkoholische Carpaïnlösung auf einem Objektglase langsam verdunsten, so scheiden sich bis über 1 mm lange und 0,1 mm breite, langsäulenförmige, farblose Kryställchen in büschelförmigen Gruppen aus. (Fig. 2). Die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols erfolgt senkrecht und parallel zur Vertikalaxe. Isolierte nadelförmige Kryställchen, sowie feinfaserige sphaerolithischen Aggregate treten seltener auf. Sie sind optisch positiv.

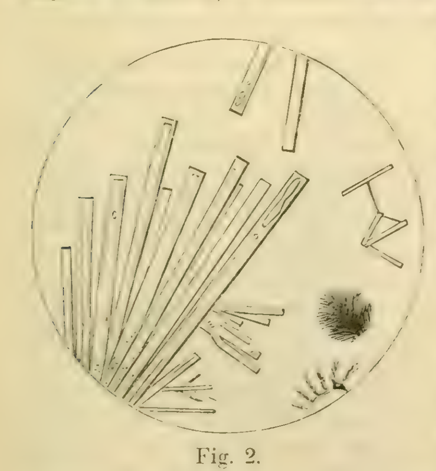


Fig. 2.

Carpaïnhydrochlorid.

Das von Dr. Greshoff eingesandte Pulver setzt sich aus Splittern und Fragmenten von Kryställchen zusammen, die höchstens einen Durchmesser von 0,5 mm besitzen und eine mehr oder weniger deutliche krystallographische Begrenzung aufweisen. (Fig. 3). Die nach oP tafelförmigen, gelblich durchscheinenden, in dünnen Splittern farblosen Krystallblättchen zeigen zuweilen die Andeutung einer Spaltbarkeit nach $\infty \breve{P} \infty$. Häufiger erscheinen dieselben von unregelmässigen Sprüngen durchsetzt und

enthalten ausserdem stabförmige trübe Partieen. Die Gestalt der Blättchen ist eine 6- resp. 8 seitige, veranlasst durch die in der Säulenzone auftretenden Flächen ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. resp. ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \bar{P} \infty$. Die Auslöschung erfolgt stets parallel und senkrecht zu der Axe b. Da dieselbe in Bezug auf die Vertikalaxe, der tafelförmigen Beschaffenheit der Blättchen wegen, nicht gemessen werden konnte, so bleibt es unentschieden, ob die Kryställchen dem rhombischen oder dem monoklinen System angehören.

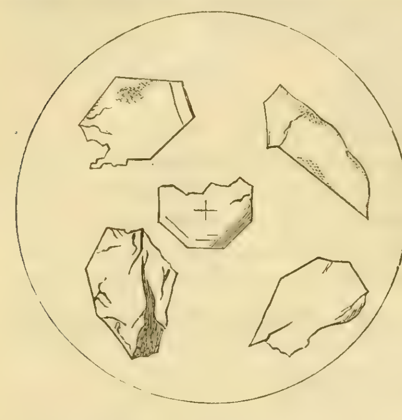


Fig. 3.

Löst man das erwähnte Pulver in Alkohol auf und lässt die Lösung langsam verdunsten, so liefert dieselbe eine farblose, von unregelmässigen Sprüngen durchzogene Masse. Nur an den Rändern des Uhrgläschens scheiden sich zuweilen feinfaserige, baumförmig verzweigte Aggregate ab.

Wird dagegen das salzsaure Carpaïn in kaltem Wasser gelöst und lässt man im Exsiccator verdunsten, so scheiden sich zumeist würfelförmige, anscheinend mit rauher Oberfläche versehene Kryställchen ab. (Fig. 4.)

Die Kantenlänge dieser farblosen Würfel beträgt 0,01—0,05 mm.

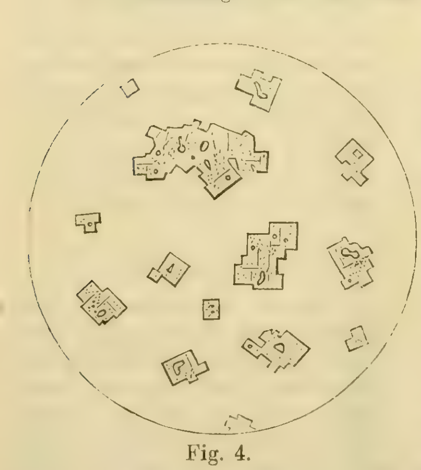


Fig. 4.

Die hexaëdrische Spaltbarkeit ist durch die Risse parallel $\infty O \infty$ angedeutet. Auffallend sind die grossen Gaseinschlüsse, welche keinem Krystall fehlen. Baumförmige Aggregate kleiner Kryställchen sind nicht selten. Beim Verdunsten der wässerigen, salzsauren Carpaïnlösung bleibt meist eine amorphe Masse zurück, welche in die der würfelförmigen Krystalle direkt übergeht, ebenso treten kleine isotrope Kügelchen (Globuliten) isoliert oder an die Würfel gelagert auf. Erwärmt man, so bleiben die Würfel unverändert, nur die in denselben enthaltenden fremden Einschlüsse werden bräunlich. Die Kügelchen, sowie die amorphe Masse bleiben beim Erhitzen isotrop, verändern sich aber zu einer granulösen, bräunlich werdenden Substanz.

Carpaïnacetat.

Ein Tropfen der alkoholischen Lösung auf den Objektträger gebracht, breitet sich schnell aus und liefert beim langsamen Verdunsten stets farblose, schwach lichtbrechende strahlige Aggregate. (Fig. 5).

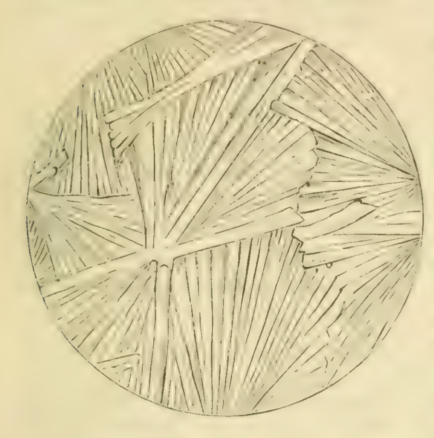


Fig. 5.

Die dieselben zusammensetzenden Säulchen erreichen eine Länge von 0,8 mm und eine Breite von 0,05 mm. Zwischen gekreuzten Nicols liefern die Individuen Polarisationsfarben, welche selten neben das Graublau erster Ordnung hinaufgehen. Feinfaserige radialstrahlige Aggregate zeigen das stehende Kreuz der Sphaerolithe. Die säulenförmigen Individuen löschen stets parallel und senkrecht zur Längsaxe aus, sie sind optisch positiv.

Bereits nach Ablauf von zwei Tagen zersetzt sich das Salz unter vollständiger Erhaltung seiner Struktur in eine trübe, im durchfallenden Lichte graue, granulöse Masse, welche von aussen nach innen vordringend, die wasserhellen Krystalle allmählich aufzehrt. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung erhält man wieder strahlige Aggregate.

Carpaïnsulfat.

Aus der alkoholischen Lösung erhält man das Sulfat des Carpaïns in büschelförmigen und baumförmigen Aggregaten kleiner Nädelchen. (Fig. 6). Dieselben sind säulenförmig und wie bei stärkerer Vergrösserung zu beobachten ist, in den Enden gerade abgestumpft.

Die Auslöschung erfolgt parallel und senkrecht zur Längsaxe.

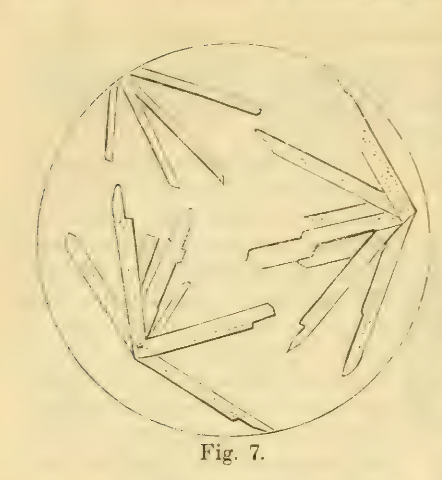
Die Krystalle sind optisch positiv.



Fig. 6.

Carpaïnnitrat.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen farblosen, säulenförmigen Kryställchen besitzen eine Länge von 0,5 — 1 mm und eine Breite von 0,03—0,05 mm. Die Endflächen sind selten gut entwickelt, meist abgerundet. (Fig. 7). Die Auslöschungsschiefe in Bezug auf die Vertikalaxe beträgt 12 — 14°, so dass die Krystalle dem monoklinen System angehören.


Fig. 7.

Sie sind optisch positiv. Das Innere der Krystalle erscheint häufig getrübt durch stabförmige Partikelchen, die sich bei stärkerer Vergrösserung als Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse zu erkennen geben.

Carpaïnpikrat.

Zitronengelbe, stark lichtbrechende Kügelchen, welche meist isoliert vorkommen und einen Durchmesser von 0,02—0,04 mm besitzen. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint das stehende Kreuz sphaerolithischer Aggregate. Dieselben sind optisch positiv.

Carpaïnhydrochlorid und Jod-Jodkalium.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des salzsauren Carpaïns einen Tropfen der Jod-Jodkaliumlösung, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag. Derselbe setzt sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop aus orangefarbig durchscheinenden Kügelchen zusammen, die einen Durchmesser von 0,05—0,07 mm besitzen, sehr stark lichtbrechend und optisch isotrop sind.

Die weiteren Untersuchungen über das Carpaïn werden vorbehalten.

Leiden, April 1897.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Ueber die Alkaloide der Lupinensamen.

Von Ernst Schmidt.

(Dritte Mitteilung.)[1]

73. Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine.

Von Dr. K. Gerhard.

Die schwarze Lupine, deren Namen von der schwarzen Farbe ihrer Samen herrührt, ist eine Spielart von der gewöhnlichen gelben Lupine. Sie ist erst seit einigen Jahren gezüchtet und hat sich als konstant erwiesen.

[1]) Vergl. dieses Archiv 1897, S. 192 und 262.

Der Vorzug, den ihr einige Landwirte vor der gelben Lupine geben und daher als Stickstoffsammler und Futtermittel verwenden, soll nach Kette[1]) darin bestehen, dass sie „weniger empfindlich gegen Mergel im Boden und der gelben Lupine im Massenertrage überlegen ist". Weitere Angaben über die Vorzüge, welche dieselbe bei dem relativ hohen Preise für landwirtschaftliche Zwecke besitzt, habe ich nicht erhalten können.

Um über die Pflanze selbst etwas zu erfahren und eventuelle Unterschiede von der gelben Lupine festzustellen, wurden im Mai einige Samen der schwarzen zugleich mit denen der gelben Lupine auf mittelschwerem Gartenboden gesäet, beide Pflanzen dann in den verschiedenen Wachstumsstadien untersucht und miteinander verglichen.

Ende Juli kamen beide Arten fast zu gleicher Zeit zur Blüte, während ihre Samen erst Anfang September zur Reife gelangten.

Bei den angestellten Untersuchungen über die Morphologie der Pflanzen stellten sich die Färbung und die Gestalt der Samen als einziger Unterschied heraus: während die Samen der gelben Lupine von mehr walzenförmiger Gestalt sind und hellgelb, schwarz punktiert erscheinen, sind die schwarzen Lupinensamen mehr oder weniger plattgedrückt und gleichmässig schwarz gefärbt, mit einem hellgelben Bande gezeichnet, welches an der Ecke, wo sich der Nabel befindet, im Bogen über den Samen verläuft.

Anatomisch erwiesen sich beide Pflanzen ebenfalls als gleich, mit dem einzigen Unterschiede, dass der Farbstoff bei den Samen der gelben Art ungleichmässig, bei denen der schwarzen Lupine gleichmässig in den unter der Kutikula liegenden, stark verdickten, pallisadenartigen Zellen verteilt liegt und so die verschiedene Färbung der Samen bedingt.

Quantitative Alkaloidbestimmung.

Bevor ich damit begann, die Samen der schwarzen Lupine zu verarbeiten, führte ich von einer Probe eine quantitative Alkaloidbestimmung aus, um einen ungefähren Anhalt über die zu erwartende Ausbeute zu erhalten. Ich verfuhr zu diesem Zwecke nach der von Keller empfohlenen Methode in folgender Weise:

15,0 mittelfeines, bei 30° getrocknetes Samenpulver wurden mit einem Gemisch aus 100,0 Aether, 50,0 Chloroform und 10 g 10%igem Salmiakgeistes eine halbe Stunde lang geschüttelt, absetzen lassen und filtriert. Von 100,0 Filtrat (= 10,0 Samen) wurde das Aether-Chloroformgemisch im Dampfbade abdestilliert, der gelbe Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert, einige Kubikzentimeter Wasser hinzugefügt, diese salzsaure Lösung durch ein kleines Filter filtriert und Kolben und Filter gut nachgewaschen.

[1]) Kette, Lupinenbau, S. 104.

Das Filtrat, aufs neue mit Ammoniak alkalisch gemacht, wurde darauf mit 50,0 Aether und 25,0 Chloroform eine halbe Stunde lang geschüttelt, von 60,0 Filtrat (= 8,0 Samen) das Aether-Chloroformgemisch abdestelliert (wobei die Vorsicht gebraucht wurde, die letzten Kubikzentimeter unter Umschwenken zu verdunsten), und der verbleibende Rückstand mit 75 ccm $^1/_{100}$-H^2SO^4 digeriert. Das Filtrat mitsamt dem Waschwasser wurden in eine 200 ccm Stöpselflasche gethan, mit einer 2 ccm hohen Schicht Aether überschichtet und mit zwei Tropfen ätherischer Jodeosinlösung versetzt.

Das Zurücktitrieren der überschüssigen $^1/_{100}$-H^2SO^4 geschah in der Weise, dass ich aus einer Bürette kubikzentimeterweise soviel $^1/_{100}$-N·KOH hinzufliessen liess, bis beim kräftigen Durchschütteln der Flüssigkeit und jedesmaligen Absetzen- und Sichtrennenlassen der Schichten, die untere, wässerige Schicht anfing, sich schwach rosa zu färben, und der darauf schwimmende Aether farblos geworden war. Dieses war nach Zusatz von 54,5 ccm $^1/_{100}$-N·KOH erreicht, mithin waren zur Bindung der freien Base (aus 8,0 Samen) 20,5 ccm $^1/_{100}$-H^2SO^4 verbraucht, die, auf Lupanin, $C^{15}H^{24}N^2O$, berechnet, einem Gehalt von 0,61008 % entsprachen, oder, auf Lupinin, $C^{21}H^{40}N^2O^2$, bezogen, 0,86592 % ergaben.

Da die Litteraturangaben über den Alkaloidgehalt der verchiedenen Lupinensorten sehr von einander abweichen, so führte ich nach der soeben angegebenen Keller'schen Methode ausserdem Alkaloidbestimmungen von den Samen der gelben, blauen, weissen und perennierenden Lupine, welche von Haage & Schmidt, Erfurt, bezogen waren, aus. Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Die aus je 100,0 Samen gewonnenen Alkaloide erforderten zur Neutralisation:

			bezog. auf Lupanin $C^{15}H^{24}N^2O$	bezog. auf Lupinin $C^{21}H^{40}N^2O^2$
gelbe Lupine . . .	18,12	ccm $^1/_{10}$-N·H^2SO^4	= 0,4493 %	= 0,6378 %
blaue Lupine . . .	29,23	„ „	= 0,7249 „	— „
weisse Lupine . .	44,82	„ „	= 1,1115 „	— „
perennier. Lupine	47,70	„ „	= 1,1829 „	— „
schwarze Lupine	24,60	„ „	= 0,6100 „	= 0,8659 „

Da, wie sich später herausstellte, die schwarzen Lupinen ausser Lupinin, noch Lupinidin, $C^8H^{15}N$, dessen Gehalt nicht genau zu ermitteln ist, enthalten, hat man es bei dieser Alkaloidbestimmung nur mit annähernden und zwar relativen Werten zu thun.

Darstellung der Alkaloide aus den Samen der schwarzen Lupine.

Die Samen, welche in einer Menge von 25 kg für die Extraktion der Alkaloide benutzt wurden, stammten aus der Samenhandlung von Haage & Schmidt in Erfurt.

Die Verarbeitung dieser Samen auf Alkaloide geschah in der Weise, wie es früher für die Samen der blauen, weissen und gelben Lupinen beschrieben ist (s. dieses Archiv 1897, 197 u. 263). Nach dem Abdestillieren des Chloroforms restierte ein rotgelbes Liquidum von intensiv bitterem Geschmack und honigartigem Geruch. Dieses Chloroformextrakt liess ich zunächst 14 Tage im Exsiccator über H^2SO^4 stehen; hierdurch färbte sich die Rohbase noch dunkler, ohne dass jedoch eine Krystallbildung eintrat. Zur weiteren Reinigung dieser Rohbasen nahm ich daher eine Probe derselben mit Wasser auf, versetzte diese Lösung mit einem Ueberschuss von Bleiacetat und liess nach gutem Durchschütteln den entstandenen Niederschlag sich absetzen; alsdann filtrierte ich denselben ab, wusch ihn gut aus und befreite das Filtrat durch H^2S von dem überschüssigen Blei. Die noch immer stark gelb gefärbte, von PbS befreite Lösung wurde hierauf mit frisch ausgeglühter Tierkohle behandelt, um die letzten Verunreinigungen noch zu entfernen.

Die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhaltene Flüssigkeit, die nur noch schwach gelb gefärbt war, wurde mit Salzsäure angesäuert, stark eingedickt und nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Es hinterblieb nach dem Abdestillieren des Chloroforms ein gelb gefärbtes, dickes Liquidum, welches selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure ebenfalls nicht krystallisierte.

Ich versuchte daher eine Reinigung des Rohalkaloids dadurch zu erreichen, dass ich dasselbe in wenig Wasser löste, mit HCl schwach ansäuerte, mit konzentrierter Natronlauge wieder alkalisch machte und diese Mischung mit Aether ausschüttelte. Da die Alkaloide von diesem Lösungsmittel nur sehr schwer aufgenommen wurden, musste ich das Ausschütteln längere Zeit fortsetzen. Ich erzielte hierdurch eine relativ sehr reine Alkaloidlösung, die nach dem Verdunsten des Aethers ein nur schwach gelblich gefärbtes Liquidum hinterliess. Dieses wurde in einer Krystallisierschale einige Tage im Exsiccator stehen gelassen, wodurch sich am Boden der Schale eine grosse Menge sehr schön ausgebildeter, weisser, durchsichtiger, rhombischer Krystalle abschied, die, wie die weitere Untersuchung ergab, sich als Lupinin erwiesen.

I. Lupinin.

Behufs weiterer Reinigung trennte ich die nach obigen Angaben abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von der Mutterlauge, spülte sie mit Alkohol und Aether ab und krystallisierte sie aus Petroleumäther so oft um, bis rein weisse, an der Luft sich nicht mehr färbende Krystalle resultierten. Die aus der Mutterlauge des Alkaloidgemisches sich im Laufe der Zeit abscheidenden Krystalle wurden in gleicher Weise gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise etwa 25,0 reiner Base,

die ich für die weiteren Untersuchungen verwendete. Die letzte Mutterlauge liess ich noch etwa acht Wochen zum Krystallisieren im Exsiccator stehen; es fand indessen keine weitere Abscheidung von Krystallen statt, obwohl, wie die spätere Untersuchung zeigte, noch reichliche Mengen Lupinins darin vorhanden waren.

Ueber die Trennung und Isolierung des Lupinidins aus dem Alkaloidgemenge werde ich weiter unten berichten.

Das von mir aus den Samen der schwarzen Lupine isolierte, krystallinische Alkaloid stimmte in seinen Eigenschaften durchaus mit den Angaben überein, die Baumert[1]) und Berend[2]) über das Lupinin der gelben Lupine machen.

Je nach der Konzentration der Lösung erhielt ich strahlig-krystallinische, weisse Drusen, durchsichtige farblose Tafeln oder lange, glashelle, säulenförmige Krystalle, die alle dem rhombischen Krystallsystem angehörten.

Den Schmelzpunkt der aus Petroleumäther auskrystallisierten Base fand ich stets bei 68 bis 69° C. liegend, während Baumert denselben für das aus den gelben Lupinen isolierte Lupinin bei 67,5 bis 68,5° C., Berend bei 67 bis 68° C. fand.

Abweichend von Baumert, konnte ich jedoch eine Reduktion der Fehling'schen Lösung nicht wahrnehmen.

Um das spezifische Drehungsvermögen des aus den Samen der schwarzen Lupine isolirten Lupinins zu bestimmen, löste ich 0,4104 reiner, trockener Base in 11,3561 Wasser. Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,005 bei 15° C. Der polarisierte Lichtstrahl wurde bei einer 2 dm langen Flüssigkeitssäule um 1° 22′ (im Mittel) nach links abgelenkt. Die Temperatur betrug 17° C.

Demnach ergiebt sich für

$$[\alpha]_D \; -19^0 \text{ (bei } 17^0 \text{ C.)}.$$

Die Verbrennungen der im Exsiccator getrockneten Base lieferten folgende Zahlen:

1. 0,1708 Substanz ergaben 0,4486 CO^2 und 0,1797 H^2O,
2. 0,2499 „ „ 0,6569 CO^2 „ 0,2651 H^2O.

Gefunden:

	I.	II.
C	71,63 %.	71,68 %.
H	11,68 „	11,78 „

	Berechnet für $C^{21}H^{40}N^2O^2$	Baumert gefunden	Berend gefunden	Gerhard gefunden
C	71,59 %.	71,51 %.	71,42 %.	71,65 %.
H	11,36 „	11,61 „	11,72 „	11,73 „

[1]) Habilitationsschrift „Lupinin“, S. 12—16.

[2]) Dieses Archiv, 1897, S. 265.

Auf Grund der mit dem Lupinin übereinstimmenden Eigenschaften und der Werte, die ich beim Verbrennen meiner Base erhalten habe, glaube ich annehmen zu dürfen, dass das von mir aus den schwarzen Lupinensamen isolierte, krystallinische Alkaloid mit dem Lupinin der gelben Lupine identisch ist, und ihm die Baumertsche Formel $C^{21}H^{40}N^2O^2$ zuzuerteilen ist. Als Stütze für diese Annahme und zur weiteren Charakterisierung der Base als Lupinin, titrierte ich dieselbe mit $^1/_{100}$-$N \cdot H^2SO^4$, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator, und stellte ausserdem noch einige Salze dar, welche ich analysierte.

Lupininplatinchlorid: $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes löste ich etwa 3,0 reines Lupinin in Wasser, versetzte diese Lösung mit Platinchloridlösung, nachdem ich sie zuvor mit HCl angesäuert hatte, und liess sie im Exsiccator freiwillig verdunsten. Nach einigen Tagen schieden sich rubinrote, harte, durchsichtige Krystalle ab, die dem klinorhombischen System angehörten. Das so gewonnene Platinsalz krystallisierte aus wässerigen und alkoholischen Lösungen immer in denselben Krystallformen. Es war leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Beim Liegen an der Luft erwies es sich als sehr beständig, es bewahrte seine Durchsichtigkeit und zeigte keine Neigung zum Verwittern.

Den Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes fand ich, in Uebereinstimmung mit Liebscher, bei 165° C. liegend. Berend fand 163 bis 164° C.

Im Exsiccator verlor das Platinsalz schon kleine Mengen Wasser; beim Trocknen bei 100° gab es sein gesamtes Krystallwasser ab:

I.	0,2076	Substanz	verloren	0,0048 H^2O
II.	0,1755	„	„	0,0040 „
III.	0,1406	„	„	0,0033 „
IV.	0,2063	„	„	0,0048 „

I.	0,2028	bei 100°	getrockneter	Substanz	lieferten	0,0524 Pt
II.	0,1721	„	„	„	„	0,0438 „
III.	0,1373	„	„	„	„	0,0352 „

0,2015 bei 100° getrock. Substanz lieferten 0,1050 H^2O und 0,2431 CO^2.

	H^2O	H	C	Pt
I. . . .	2,31 %	—	—	25,83 %
II. . . .	2,30 „	—	—	25,52 „
III. . . .	2,34 „	—	—	25,63 „
IV. . . .	2,32 „	5,52 %	32,90 %	— „

	Baumert gefunden	Berend gefunden	berechnet für $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + H^2O$	Gerhard gefunden
Pt . . .	25,84 %	25,66 %	25,54 %	25,66 %
C . . .	32,78 „	32,95 „	33,09 „	32,90 „
H . . .	5,69 „	5,81 „	5,51 „	5,52 „
H^2O . . .	2,27 „	2,30 „	2,30 „	2,31 „

Lupiningoldchlorid: $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3$. Zur Darstellung dieses Salzes löste ich ca. 2,0 reines Lupinin in salzsäurehaltigem Wasser und versetzte diese Lösung so lange mit Goldchlorid, bis keine Fällung mehr erfolgte. Den entstandenen hellgelben, flockigen Niederschlag liess ich gut absetzen, sammelte ihn auf einem Filter, wusch ihn mit wenig Wasser aus und löste ihn in viel salzsäurehaltigem, heissem Wasser wieder auf. Diese Lösung liess ich über Schwefelsäure verdunsten. Nach einigen Tagen hatte sich das Salz in schönen, gelben, nadelförmigen, federbartartig aneinander gereihten Krystallen abgeschieden.

Dieselben erwiesen sich als leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, wohingegen kaltes Wasser nur wenig von dem Goldsalz zu lösen vermochte.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich schöne, durchsichtige Blättchen ab, die indessen nur schwer frei von metallischem Gold zu erhalten waren.

Der Schmelzpunkt war kein scharfer; ich fand ihn zwischen 211° und 215° C. liegend, während das von Baumert beschriebene Salz bei ca. 195° C., das von Berend beschriebene, bei 196—197° C. schmolz. Das erhaltene Goldsalz erwies sich als wasserfrei.

0,2264 trockener Substanz ergaben 0,0865 Au
0,2151 „ „ gaben 0,1912 CO^2 und 0,0786 H^2O.

	Baumert gefunden	Berend gefunden	berechnet $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3$	Gerhard gefunden
C . .	24,25 %	24,23 %	24,43 %	24,24 %
H . .	4,21 „	4,24 „	4,07 „	4,05 „
Au . .	38,18 „	38,11 „	38,06 „	38,20 „

Salzsaures Lupinin: $C^{21}H^{40}N^2O^2 \cdot 2HCl$. Die Darstellung des salzsauren Lupinins führte ich in der Weise aus, dass ich ca. 3,0 reines, krystallisiertes Lupinin in wenig Wasser löste, diese Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisierte und auf dem Dampfbade zum dicken Sirup eindampfte. Derselbe gestand zu einer dicken, zähflüssigen, federbartartig krystallinischen Masse, die ich nach den Angaben Baumert's abwechselnd so lange mit absolutem Alkohol aufnahm und letzteren auf dem Dampfbade wieder verdunstete, bis ein

weisses, trockenes Krystallmehl resultierte. Dieses löste ich alsdann abermals in absolutem Alkohol und liess letzteren im Exsiccator freiwillig verdunsten. Auf diese Weise erhielt ich wasserhelle, harte, säulenförmige Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehörten. Dieselben waren luftbeständig, lösten sich leicht in Wasser und Alkohol und schmolzen scharf bei 212—213° C. Bei 100° getrocknet, verloren sie nichts an Gewicht.

Gefunden	17,09 % Cl
Berechnet für $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2} \cdot 2HCl$.	16,70 „ „
Baumert fand	16,78 „ „

Bromwasserstoffsaures Lupinin: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2} \cdot 2HBr$. Dieses Salz, über welches von Baumert keine Angaben gemacht sind, stellte ich in ganz analoger Weise dar wie das salzsaure Lupinin. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure resultierten wohl ausgebildete, wasserhelle Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehörten.

Das bromwasserstoffsaure Lupinin ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliesst beim Liegen an der Luft. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf: ich fand denselben zwischen 163° und 171° C. liegend. Bei 100° getrocknet, verliert das Salz nichts an Gewicht.

0,2417 ergaben 0,1782 AgBr = 31,37 % Br,
berechnet für die Formel $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2} \cdot 2HBr$ = 31,12 % Br.

Auch die Daten, welche bei der Analyse der im Vorstehenden beschriebenen Salze ermittelt wurden, beweisen, dass die Formel $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$ für die von mir isolierte Base zutreffend ist. Nach dem sonstigen, gleichartigen Verhalten, sowohl der freien Base, wie ihrer Salze, kann es ferner keinem Zweifel unterliegen, dass diese aus den Samen der schwarzen Lupine dargestellte Base mit der aus der gelben Lupine erhaltenen, von Baumert als Lupinin bezeichneten, identisch ist.

II. Lupinidin.

Die Trennung des flüssigen Alkaloids, welches neben Lupinin in den Samen der schwarzen Lupine enthalten ist, von genannter Base, führte ich auf zweierlei Weise aus. Zunächst benutzte ich die von Beyer[1]) zur Trennung von Lupinin und Lupinidin angewandte Methode, welche auf dem Verhalten beruht, dass das Lupinidinplatinchlorid in Wasser schwer löslich und in Alkohol fast unlöslich ist, während sich das Platinsalz des Lupinins in beiden leicht löst. Später wendete ich das

1) Landwirtschaftl. Versuchsstat. 14, S. 161.

von Baumert[1]) zur Trennung von Lupinin und Lupinidin benutzte Verfahren mit gutem Erfolg auch zur Scheidung der in den schwarzen Lupinensamen enthaltenen Basen an. Dasselbe beruht auf dem Umstand, dass das Lupinidin mit Schwefelsäure, bei geeigneter Behandlung mit absolutem Alkohol, ein in letzterem schwer lösliches saures Salz von sandiger Beschaffenheit bildet, während das saure Lupininsulfat ein in absolutem Alkohol sehr leicht löslicher Sirup ist, der nur äusserst schwer krystallinisch wird.

Dieses von Baumert empfohlene Trennungsverfahren hat vor dem Beyerschen den Vorteil, dass aus dem erhaltenen, sauren schwefelsauren Lupinidin die freie Base viel leichter mittelst Natronlauge zu isolieren ist, als dieses durch Zerlegung des sehr schwer löslichen Platindoppelsalzes möglich ist.

Lupinidinplatinchlorid: $C^{16}H^{32}N^{2}PtCl^{6} + 2H^{2}O$. Das nach dem Beyerschen Verfahren aus dem sirupösen Alkaloid-Rückstande durch Platinchlorid ausgefällte und aus heissem Wasser umkrystallisierte Platinsalz lieferte, je nach der Konzentration der Lösung, bald grosse, dunkelrote Krystalle, oder glänzende, harte, orangefarbene Nadeln, zu Drusen gruppiert, bald hellere, mattglänzende, feine Nadeln oder endlich ein aus gelben, weichen Schuppen bestehendes Krystallmehl. Alle diese Krystallformen gehörten dem rhombischen System an.

Das Platinsalz war in heissem Wasser schwer löslich, leichter dagegen in salzsäurehaltigem, heissem Wasser. In kaltem Wasser und Alkohol war es fast unlöslich. Sämtliche Krystallisationen verhielten sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen übereinstimmend: es trat zwischen 235° und 240° C. Verkohlung ein ohne vorheriges Schmelzen.

Beim Trocknen bei 100° verlor das Salz nur wenig an Gewicht; erst über 100° getrocknet, gab es sämtliches Krystallwasser ab, und zwar wurde bei 135° der Gewichtsverlust konstant.

Die Gewichtsabnahme des bei 135° bis zum konstantem Gewicht getrockneten Salzes betrug von:

I.	0,1762	Substanz	0,0098 H^2O
II.	0,2364	„	0,0133 „
III.	0,2297	„	0,0131 „

I.	0,2179	bei 135° getrockneter Substanz ergaben	0,0648 Pt	= 29,74 %	Pt
II.	0,1506	„ „ „ „ „	0,0444 „	= 29,48 „	„
III.	0,2231	„ „ „ „ „	0,0661 „	= 29,62 „	„

I.	0,2331	lufttrockener Substanz lieferten	0,0982 H^2O	und 0,2312 CO^2
II.	0,1965	„ „ „	0,0802 „	„ 0,1991 „

[1]) Liebig's Annalen 225, S. 368.

Gefunden für bei 135° getrockneter Substanz:

	I.	II.	III.
H^2O . . .	5,55 %	5,62 %	5,70 %
Pt . . .	29,74 „	29,48 „	29,62 „

Gefunden für lufttrockene Substanz:

	I.	II.
H	4,67 %	4,54 %
C	27,05 „	27,63 „

Bezogen und umgerechnet auf lufttrockene Substanz, ergeben sich hieraus folgende Daten:

	Baumert gefunden	Berend gefunden	berechnet für $C^{16}H^{32}N^2PtCl^6 + 2H^2O$	Gerhard gefunden
C	27,15 %	27,80 %	27,60 %	27,34 %
H	5,34 „	5,13 „	5,17 „	4,60 „
Pt	28,39 „	27,91 „	27,96 „	28,08 „
H^2O	5,32 „	5,19 „	5,17 „	5,62 „

Aus den Eigenschaften und den analytischen Daten, welche ich für das vorliegende Platinsalz der schwarzen Lupine erhalten habe, geht zur Genüge hervor, dass dieses Platinsalz mit dem Lupinidinplatinchlorid der gelben Lupine identisch und ihm die von Baumert aufgestellte Formel $C^{16}H^{32}N^2PtCl^6 + 2H^2O$ zu zuerteilen ist.

Zur weiteren Charakterisierung des Lupinidins der schwarzen Lupine stellte ich noch einige andere Salze von demselben her.

Saures schwefelsaures Lupinidin: $C^8H^{15}N \cdot H^2SO^4$. Die Gewinnung dieses Salzes aus den Rohalkaloiden nach der Baumertschen Methode ist bereits oben angegeben worden. Die weitere Reinigung geschah in der Weise, dass ich das zunächst erhaltene, gelblichgraue Pulver in so viel Wasser zerfliessen liess, als eben zur Lösung erforderlich war, und zu dem auf diese Weise resultierenden Sirup unter Umschwenken successive die vierfache Menge absoluten Alkohols hinzufügte. Es schied sich dadurch sofort ein rein weisses, klein krystallinisches Mehl ab, welches nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen zwischen Fliesspapier über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

Dieses so erhaltene Sulfat war in Wasser äusserst leicht löslich, dagegen fast unlöslich in absolutem Alkohol. Die Lösung dieses Salzes zeigte stark saure Reaktion und drehte die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links. Bei 100° getrocknet, verlor es nichts an Gewicht.

Das bei 100° getrocknete Salz schmolz unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 242° C.

0,1944 trockener Substanz ergaben 0,2030 Ba SO^4 = 43,04 % SO^4.

Baumert gefunden	berechnet $C^8H^{15}N \cdot H^2SO^4$	Gerhard gefunden
SO^4 43,35 %	43,05 %	43,04 %

Um das spezifische Drehungsvermögen zu bestimmen, löste ich 0,4072 bei 100° getrockneten Salzes in 18,0130 Wasser bei 17°. Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,0082. Der polarisierte Lichtstrahl wurde bei einer 2 dm langen Flüssigkeitssäule um 42′ (im Mittel) nach links abgelenkt. Als Lichtquelle wurde die Chlornatriumflamme benutzt. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt demnach, hierauf berechnet:

$$[\alpha]_D = -15{,}33^0.$$

Jodwasserstoffsaure Salze des Lupinidins.

Das Lupinidin verbindet sich, wie die Arbeiten von Baumert und Berend lehren, in charakteristischer Weise mit Jodwasserstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen, indem sich 1 Mol. Base mit 1 Mol. HJ, sowie auch 2 Mol. Base mit 1 Mol. HJ vereinigen. Es schien daher von Interesse zu sein, das Lupinidin der schwarzen Lupine auch nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

a) Neutrales jodwasserstoffsaures Lupinidin: $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2} H^2O$. Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich das entsprechende Hydrochlorid (aus dem Platinsalz dargestellt) in wenig Wasser auf und fügte eine konzentrierte, wässerige Jodkaliumlösung hinzu. Es schied sich sofort ein rötlich weisser, amorpher Niederschlag aus, der sich in warmem Wasser leicht auflöste und bei rascher Abkühlung in kleinen, weissen Blättchen wieder zur Abscheidung gelangte. Bei langsamer Abkühlung und freiwilligem Verdunstenlassen dieser Lösung schieden sich grosse, weisse, durchsichtige Krystalle ab, die beim Liegen an der Luft schnell gelb und undurchsichtig wurden. Mit den hellen, weissen Krystallen schieden sich nicht selten stark gefärbte Perjodide ab; man thut daher gut, zu der Salzlösung etwas Alkohol hinzuzufügen. welcher die Perjodide in Lösung hält. Durch öfteres Umkrystallisieren erhielt ich völlig farblose, durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft stets ihre Durchsichtigkeit einbüssten und nach einiger Zeit schwach gelb gefärbt wurden. Dieselben zeigten stark saure Reaktion.

Der Schmelzpunkt dieses lufttrocknen jodwasserstoffsauren Salzes war nicht scharf, er lag zwischen 245 und 257° C.

Beim Trocknen bei 100° verloren:

0,1926 Substanz 0,0062 H^2O.

0,1864 bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,1722 AgJ.

	Baumert gefunden	Berend gefunden	berechnet für $C^8H^{15}N \cdot HJ + \frac{1}{2} H^2O$	Gerhard gefunden
J	50,36 %	50,27 %	50,19 %	49,92 %
$\frac{1}{2}H^2O$	3,12 „	3,06 „	3,43 „	3,22 „

b) Basisch jodwasserstoffsaures Lupinidin: $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$. Dieses Salz stellte ich in der Weise her, dass ich zunächst aus dem sauren schwefelsauren Lupinidin, nach dem Versetzen mit Natronlauge, die freie Base mit Aether ausschüttelte und dieselbe mit wässeriger, farbloser Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich nach einiger Zeit fast farblose, sehr schön ausgebildete, durchsichtige, harte, glänzende, rhombische Prismen aus, die ich bei mehrfachem Umkrystallisieren ganz farblos erhielt. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, bleiben beim Liegen an der Luft durchsichtig und färben sich allmählich gelb. Beim Erhitzen auf 105° verlieren sie nichts an Gewicht. Der Schmelzpunkt ist scharf und liegt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Berend bei 229 bis 230° C.

0,1834 trockener Substanz lieferten 0,1148 AgJ.

	Berechnet für $(C^8H^{15}N)^2 \cdot HJ$	Gerhard gefunden	Berend gefunden
J	33,59 %	33,82 %	33,60 %.

Lupinidinquecksilberchlorid: $C^{16}H^{30}N^2 \cdot 2\,HCl \cdot HgCl^2$. Dieses Salz, welches nach Angaben von Berend für Lupinidin besonders charakteristisch ist, erhielt ich, indem ich eine mässig verdünnte Lupinidinchloridlösung, welche ich vorher mit HCl ansäuerte, mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss versetzte. Es schied sich momentan ein rein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Stehen noch vermehrte. Denselben sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit Wasser aus und krystallisierte ihn aus heissem Wasser um. Bei langsamem Erkaltenlassen schieden sich schöne, weisse, durchsichtige, federbartartig gruppierte Krystalle ab. Dieselben waren schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und Alkohol. Sie schmolzen bei 214° C. unter Zersetzung und Gasentwickelung.

Bei 100° getrocknet, nahm dieses Quecksilberdoppelsalz nichts an Gewicht ab.

0,2608 trockener Substanz ergaben 0,1022 HgS und 0,2524 AgCl.

Nach diesen analytischen Daten glaube ich annehmen zu dürfen, dass dem Lupinidinquecksilberchlorid, entsprechend den Angaben von Berend, die Formel $C^{16}H^{30}N^2 \cdot 2\,HCl \cdot HgCl^2$ zukommt:

	Berechnet	Gefunden
Hg	33,67 %	33,78 %
Cl	23,90 „	23,94 „

Freie Base.

Die freie Base erhielt ich als ein dickes, hellgelbes, nur schwach riechendes Liquidum, indem ich das saure schwefelsaure oder salzsaure Lupinidin in wenig Wasser löste, mit Natronlauge alkalisch machte, alsdann mit Aether ausschüttelte und letzteren freiwillig verdunsten liess. Der zurückbleibende dicke, stark alkalisch reagierende Sirup wurde selbst bei langem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallinisch; er färbte sich sehr schnell dunkler und nahm einen unangenehmen, widerlichen Geruch an. In diesem Zustande löste sich die Base leicht in Chloroform und Alkohol, dagegen schwer in Aether und fast gar nicht in Wasser.

Auch aus diesen Eigenschaften der freien Base geht zur Genüge die Identität des von mir aus den Samen der schwarzen Lupine isolierten, flüssigen Alkaloides mit dem in den gelben Lupinen enthaltenen Lupinidin hervor.

Um festzustellen, ob neben Lupinin und Lupinidin noch andere Alkaloide in den Samen der schwarzen Lupine enthalten seien, liess ich die durch Auskrystallisierenlassen von Lupinin und durch Ausfällen mittels Platinchlorid von Lupinidin grösstenteils befreite Mutterlauge des Basengemisches, nach Zusatz neuer Mengen von Platinchlorid im Exsiccator verdunsten. Aus dieser, der zweiten und dritten Mutterlauge schied sich nur Lupinidinplatinchlorid aus, welches ich durch Schmelzpunkt und Platinbestimmung als solches charakterisierte. Beim Verdunsten der vierten Platinsalzmutterlauge schied sich ein Gemisch zweier Platinsalze aus, die sich indessen mechanisch leicht von einander trennen liessen und als Lupinidin- und Lupininplatinchlorid identifiziert werden konnten.

Nach dem Abfiltrieren dieser Ausscheidungen und weiterem Verdunstenlassen dieser und der folgenden Mutterlaugen gelangte immer nur das einheitliche Platinsalz des Lupinins zur Ausscheidung.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass die schwarzen Lupinensamen neben Lupinin und Lupinidin kein drittes Alkaloid, wenigstens nicht in greifbarer Menge, enthalten.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich daher folgende Resultate:

1. In den Samen der schwarzen Lupine sind zwei Alkaloide enthalten, ein festes und ein flüssiges.

2. Das aus diesen Samen isolierte feste Alkaloid ist identisch mit dem Lupinin der gelben Lupinensamen.

3. Das flüssige Alkaloid der schwarzen Lupinensamen ist identisch mit dem Lupinidin, welches aus den Samen der gelben Lupine isoliert ist.

4. Den aus den schwarzen Lupinensamen hergestellten Alkaloiden, dem Lupinin und Lupinidin, kommen die von Baumert für die entsprechenden Alkaloide der gelben Lupine aufgestellten und von Berend bestätigten Formeln zu.

---

74. Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine.

(Lupinus polyphyllus.)

Von Dr. K. Gerhard.

Die ausdauernde Lupine, die als eine Hauptart der Lupinen anzusehen ist, umfasst eine grosse Anzahl von Unterarten (Agardh kennt deren 49)[1]). Eine dieser Spezies ist die vielblätterige ausdauernde Lupine *(Lupinus polyphyllus)*, deren Samen ich meinen Untersuchungen zu Grunde legte.

Lupinus polyphyllus ist die bei uns am meisten angebaute perennierende Lupine. Sie wird, wie die übrigen perennierenden Spezies, hauptsächlich als Zierpflanze gebaut, findet aber neuerdings auch Verwendung in der Landwirtschaft als Futterkraut und Stickstoffsammler. Einen gewissen Vorzug verdient nach Kette[2]) diese perennierende Lupine vor den anderen Lupinenarten aus dem Grunde, „weil sie, abweichend von allen einjährigen Lupinen, das Verpflanzen verträgt und dabei gegen Wurzelverwundungen ziemlich unempfindlich ist, daher also auch ohne Gefahr durch Behacken von Unkraut gereinigt werden kann".

Da *Lupinus polyphyllus* erst im zweiten Jahr zur Blüte kommt, habe ich aus den dieses Jahr gesäeten Samen noch keine blühende Pflanze erhalten; ich konnte daher die Identität der von mir verarbeiteten Samen mit denen der vielblätterigen perennierenden Lupine durch Vergleich beider Pflanzen bisher nicht nachweisen und muss mich auf den Identitätsnachweis der Samen beschränken.

Dieselben haben, übereinstimmend mit den von Harz[3]) beschriebenen Samen von *Lupinus polyphyllus* folgendes Aussehen: Die Samen sind variabel gefärbt; länglich oval, walzenförmig; ihre Hauptseite ist gewölbt, ihre Schmalseite gerundet. Sie sind 5 mm lang, 3,2 bis 3,5 mm hoch, 2,5 bis 2,8 mm dick, auf hell- oder dunkelgrauem, bis oliven- oder schwarzbraunem Grunde fein wolkig schwarz gefleckt oder marmoriert.

---

1) W. Kette, Lupinenbau, S. 2.

2) Ebendaselbst, S. 102.

3) Harz, Landwirtschaftl. Samenkunde.

Darstellung der Alkaloide aus den Samen von Lupinus polyphyllus.

Nachdem ich durch die allgemeinen Alkaloidreagentien die Gegenwart von Alkaloiden in den Samen der perennierenden Lupine nachgewiesen und den Alkaloidgehalt, der im Mittel 1,1829 $^0/_0$, auf Lupanin, $C^{15}H^{24}N^2O$, bezogen, betrug, quantitativ bestimmt hatte, nahm ich 4,5 kg obiger Samen, welche ich von Metz & Co., Steglitz bei Berlin, bezogen hatte, in Arbeit.

Bei der Extraktion der Alkaloide aus diesen Samen verfuhr ich in analoger Weise, wie bei der Darstellung der Alkaloide aus den schwarzen Lupinen.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms resultierte ein rotgelbes, stark fluoreszierendes, sirupdickes Liquidum. Um hieraus die Basen in krystallinischer Form abzuscheiden, stellte ich folgende Versuche an:

Ich setzte obiges Rohalkaloidextrakt längere Zeit über Schwefelsäure und liess es, als hierbei keine Krystallbildung eintrat, noch acht Tage in Eispackung stehen. Jedoch auch hierdurch wurde Krystallbildung nicht erzielt.

Ich suchte nunmehr dadurch zum Ziele zu gelangen, dass ich eine Probe dieses Extraktes mit Aether ausschüttelte, diesen verdunstete und den schwach gelblich gefärbten, fast geruchlosen, sirupösen Rückstand im Exsiccator einige Tage stehen liess. Nach dieser Zeit zeigten sich sehr feine, glänzende Nädelchen, die sich jedoch selbst nach längerem Stehen nicht zu Boden setzten und auch an Menge nicht zunahmen. Eben solche Kryställchen schwammen in dem von Aether nicht aufgenommenen Sirup umher. Ein Sammeln dieser Nadeln durch Absaugen auf einem Thonteller erwies sich als erfolglos; es hinterblieb stets eine schmierige Masse, die so gering war, dass sich keine Versuche damit anstellen liessen.

Ich suchte nun eine reichlichere, krystallinische Abscheidung dadurch zu erreichen, dass ich andere Lösungsmittel, wie absoluten Alkohol Petroleumäther, Essigäther etc. anwandte. Aber auch diese Versuche blieben ohne befriedigende Resultate.

Ich musste daher, auf Grund dieser Beobachtungen, die schon auf die Gegenwart mehrerer Alkaloide schliessen liessen, von den Versuchen, aus dem Rohalkaloid durch direktes Auskrystallisieren zu reiner Base zu gelangen, Abstand nehmen.

Nachdem ich durch Vorversuche die Gegenwart von Rechtslupanin in obigem Alkaloidgemisch festgestellt hatte, suchte ich diese Base hieraus in Gestalt ihres gut krystallisierenden, relativ schwer löslichen jodwasserstoffsauren Salzes zu isolieren.

Einen Teil des dicken, gelblichen Alkaloidextraktes löste ich zu diesem Zwecke in etwa der doppelten Menge 60%igem Alkohol und setzte dieser Lösung farblose, 25%ige Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu. Nach teilweisem Verdunsten des Alkohols schieden sich gelblichweisse, krystallinische Krusten ab. Dieselben trennte ich von der überstehenden, sirupartigen Mutterlauge, wusch sie gut mit 90%igem Alkohol ab und krystallisierte sie aus verdünntem Alkohol um. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit fast farblose, durchsichtige, grosse, tafelförmige Krystalle ab, die ich auf einem Filter sammelte, mit wenig Wasser abspülte und zwischen Fliesspapier trocknete. Aus den Mutterlaugen schieden sich nach einigem Stehen noch grössere Mengen dieses Salzes ab, welche immer ein gleichmässiges Aussehen zeigten und sich in keiner Weise von dem zuerst auskrystallisierten Salz unterschieden. Ich unterzog die aus den Mutterlaugen ausgeschiedenen Krystalle einer genaueren Untersuchung, weil die Vermutung nahe lag, dass vielleicht neben Rechtslupanin noch inaktives Lupanin in den Samen der perennierenden Lupine enthalten sein könnte.

Ich erhielt auf diese Weise aus dem Rohalkaloid eine Ausbeute von ca. 20 % reinen Rechts-Lupaninhydrojodids, welches ich zu meinen weiteren Untersuchungen verwendete.

Die schliesslich verbleibende Mutterlauge, aus der sich selbst nach längerem Stehen nichts mehr ausschied, enthielt neben geringen Mengen von jodwasserstoffsaurem Rechtslupanin noch das leicht lösliche Salz einer oder mehrerer anderer Basen. Ueber die Isolierung dieser Basen, deren Untersuchung bisher noch nicht abgeschlossen ist, wird später berichtet werden.

Darstellung und Eigenschaften des Rechtslupanins der perennierenden Lupine.

Um das nach obigen Angaben isolierte Hydrojodid mit dem Hydrojodid des Rechts-Lupanins zu identifizieren, stellte ich aus demselben sowohl die freie Base dar, als auch verschiedene ihrer charakteristischen Salze. Zur Gewinnung des freien Alkaloids löste ich 2,0 des reinen jodwasserstoffsauren Salzes in sehr wenig heissem Wasser auf und fügte hierzu etwa 5 ccm heissgesättigter Natronkarbonatlösung. Hierdurch wurde die Lösung sofort milchig getrübt und trennte sich beim Stehen in zwei Schichten, in eine obere, klare, schwach gelbliche und eine untere wässerige, getrübte. Nach 48stündigem Stehen und häufigem Umschütteln krystallisierte der obere, ölige Teil in feinen, weissen Nädelchen, die sich nach dem Abpressen zwischen Thontellern jedoch

nur zum kleinen Teil in Aether und Petroleumäther lösten und sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Salz und freier Base herausstellten. Diesem Umstande zufolge musste ich annehmen, dass die Alkalität des Natronkarbonats entweder zu schwach zur Abscheidung der freien Base gewesen war, oder, dass die Regenerierung des jodwasserstoffsauren Salzes durch das längere Stehenlassen der Mischung bedingt wurde. Ich änderte daher dieses Verfahren in der Weise ab, dass ich das Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Salz und Natronkarbonatlösung längere Zeit auf 90° C. unter häufigem Umschütteln erwärmte und das sich abscheidende Oel sofort mit Petroleumäther übergoss, welcher dasselbe leicht und vollständig aufnahm. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers wurde die vollständig farb- und geruchlose Masse beim Stehen an der Luft, dagegen nicht im Exsiccator, sehr bald krystallinisch. Die Krystallbildung wurde sehr befördert durch Hinzufügen eines Kryställchens Rechts-Lupanins. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther erhielt ich schneeweisse, harte, strahlig gruppierte Nadeln, die an der Luft beständig waren, beim Liegen im Exsiccator jedoch Wasser abgaben und zerflossen.

Die krystallisierte Base war sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Petroleumäther und Wasser. Die in der Kälte bereitete wässerige Lösung war klar, wurde dagegen beim Erhitzen trübe und klärte sich beim Erkalten wieder, eine Eigenschaft, die darauf zurückzuführen ist, dass die Base in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Die wässerige Lösung reagierte stark alkalisch, war von intensiv bitterem Geschmack und drehte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Der Schmelzpunkt dieser lufttrockenen Base lag scharf bei 44—45° C.

Alle genannten Eigenschaften der fraglichen Base stimmten genau mit den von Davis[1]) für das Rechtslupanin der blauen Lupine angegebenen überein.

Spezifisches Drehungsvermögen;

0,3878 lufttrockener Substanz in 12,0714 Wasser von 15° gelöst und im 200 mm-Rohr bei 17° im Laurent'schen Halbschattenapparat polarisiert, ergaben eine Drehung des polarisierten Lichtstrahles nach rechts im Mittel 5° 22'. Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich demnach hieraus für

$$[\alpha]_D = -83,58 \text{ bei } 17^0 \text{ C.}$$

Davis fand in Uebereinstimmung hiermit:

$$[\alpha]_D = -82,25 \text{ bei } 22^0 \text{ C.}$$

---

[1]) Davis, dieses Archiv 1897.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale ergab aus: 0,1501 im Exsiccator getrockneter Substanz 0,3989 CO^2 und 0,1293 H^2O.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O + H^2O$	Gerhard gefunden
C	72,48 %	72,58 %	72,48 %
H	9,54 „	9,67 „	9,57 %

Auf Grund der mit dem Rechtslupanin übereinstimmenden Eigenschaften und der Daten, die ich beim Verbrennen dieser Base erhalten habe, glaube ich annehmen zu dürfen, dass dieses von mir aus den Samen der perennierenden Lupine isolierte Alkaloid mit dem Rechtslupanin identisch ist und ihm die für letzteres Alkaloid jetzt allgemein angenommene Formel $C^{15}H^{24}N^2O + H^2O$ zuzuerteilen ist. Als Stütze für diese Annahmen und zur weiteren Charakterisierung dieser Base als Rechtslupanin stellte ich noch einige Salze dar, welche ich analysierte.

Jodwasserstoffsaures R.-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HJ + 2H^2O$. Das aus dem sirupösen Rohalkaloidextrakt durch Neutralisation mit HJ erhaltene und durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigte jodwasserstoffsaure Salz krystallisiert in schönen, schwach gelblich gefärbten Tafeln, die an der Luft oberflächlich sehr rasch verwittern und in Wasser und Alkohol relativ schwer löslich sind.

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes wurde stets etwas zu niedrig gefunden, was wohl darin eine Erklärung findet, dass dasselbe sehr leicht verwittert. Siebert und Davis haben ebenfalls auf diese Eigenschaft aufmerksam gemacht.

Bei 100° getrocknet, verloren: 0,5152 lufttrockener Substanz 0,0428 H^2O.

0,1926 bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,1197 AgJ.

Die maſsanalytische Jodbestimmung mittelst $^1/_{10}$-$N \cdot AgNO_3$-Lösung, unter Anwendung von Kal. chrom. als Indikator ergab:

0,1968 bei 100° getrockneter Substanz erforderten 5,25 ccm $^1/_{10}$-$N \cdot AgNO^3$ = 0,0666 J.

Ich fand also im Mittel = 33,73 % J.

Die Elementaranalyse, im Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

0,2155 bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0,3802 CO^2 und 0,0496 H^2O.

Eine Stickstoffbestimmung, nach Dumas ausgeführt, ergab aus: 0,4724 trockener Substanz 32 ccm N bei 19,2° C. und 745 mm Barometerstand.

Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens löste ich 0,4434 bei 100° getrockneten Salzes in 20,8542 Wasser und polarisierte diese Lösung bei 16° im Laurentschen Halbschattenapparat. Der polarisierte Lichtstrahl

wurde im Mittel um 2° 5′ nach rechts abgelenkt, woraus sich das spezifische Drehungsvermögen für

$[\alpha]_D = -49,1$ berechnet.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HJ + 2H^2O$	Gerhard gefunden
C	—	47,89 %	48,12 %
H	—	6,65 „	6,46 „
N	—	7,45 „	7,79 „
J	33,25 %	33,77 „	33,73 „
H^2O	8,36 „	8,73 „	8,30 „

Salzsaures R.-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl + 2H^2O$. Dieses Salz stellte ich in der Weise her, dass ich eine Lösung von etwa 5,0 reinen jodwasserstoffsauren Salzes in Wasser mit überschüssigem, frisch gefälltem, gut ausgewaschenem AgCl versetzte und dieses Gemisch einige Stunden auf dem Dampfbade unter bisweiligem Umschütteln digerierte. Die Umsetzung vollzog sich sehr rasch und vollständig. Ich liess die Mischung nach vollendeter Einwirkung erkalten, filtrierte sie, dickte das Filtrat auf dem Dampfbade stark ein und liess es über Schwefelsäure einige Zeit stehen. Es krystallisierten aus dieser Lösung sehr bald vollkommen durchsichtige, farblose, gut ausgebildete, lange Prismen aus, die dem rhombischen System angehörten.

In Uebereinstimmung mit dem von Davis beschriebenen salzsauren Rechtslupanin zeigte dieses von mir erhaltene Salz folgende Eigenschaften: Beim Liegen an der Luft behielt es seine völlige Durchsichtigkeit und äussere Form bei. Im Exsiccator verlor es Wasser, wurde dabei undurchsichtig und unansehnlich. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte eine porzellanartige Beschaffenheit, nahm beim Liegen an feuchter Luft das verlorene Krystallwasser mit Begierde wieder auf und wurde infolge dessen wieder durchsichtig und krystallinisch.

Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes lag bei 125—127°. Anders verhielt sich das bei 100° getrocknete Salz; dieses schmolz zunächst oberflächlich bei 122°, begann sich bei 180° zu bräunen, schmolz bei 225° abermals oberflächlich und verblieb in diesem Zustande bis 240° C.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Beim Trocknen bei 100° verloren: 0,4883 lufttrockner Substanz 0,0547 H^2O.

0,1768 bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0,0880 AgCl
0,2126 „ „ „ „ „ 0,1073 AgCl

Im Mittel = 12,40 % Cl.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl + 2H^2O$	Gerhard gefunden
H^2O	11,29 %	11,23 %	11,22 %
Cl	12,51 „	12,47 „	12,40 „

R.-Lupaninplatinchlorid: $C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$. Zur Darstellung des Platinsalzes löste ich 1,5 reines, chlorwasserstoffsaures Salz in wenig Wasser auf, säuerte mit HCl an und setzte zu dieser Lösung überschüssige Platinchloridlösung. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator schieden sich rotgelbe, halbkugelige, himbeerartige Krystallaggregate ab, die bei längerem Liegen in der Mutterlauge zu dicken Warzen heranwuchsen. Beim Umkrystallisieren dieser eigenartigen Gebilde schieden sich dieselben Krystallaggregate wieder aus.

Dieselben waren ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, weniger dagegen in kaltem Wasser. Das bei 100⁰ getrocknete Salz zeigte im Capillarröhrchen folgendes Verhalten: Bei 221⁰ beginnt es unter Bräunung sich zu zersetzen, indem es dabei oberflächlich schmilzt, und ist bei 235⁰ vollständig zersetzt. Bei dieser Temperatur schwärzt es sich und dehnt sich stark aus.

Das von Davis beschriebene Rechtslupaninplatinchlorid der blauen Lupine begann schon bei 212⁰ oberflächlich zu schmelzen und wurde schon bei 220⁰ vollständig schwarz, ohne dass Gasentwickelung auftrat.

Abgesehen von dieser geringen Abweichung, zeigte indessen das von Davis dargestellte Platinsalz die gleichen Eigenschaften und wies dieselben analytischen Daten auf, wie das von mir aus den perennierenden Lupinen gewonnene Platinsalz.

0,1787 bei 100⁰ getrockneter Substanz verloren 0,0179 H^2O
0,2523 lufttrockener Sustanz lieferten 0,0676 Pt
0,1787 „ „ „ 0,0474 „
0,2385 lufttrockener Substanz lieferten 0,2182 CO^2, 0,0972 H^2O u. 0,0637 Pt.

Gefunden für lufttrockene Substanz:

	I.	II.	III.
C	24,95 %	—	—
H	4,53 „	—	—
Pt	26,79 „	26,55 %	26,70 %
H^2O	10,00 „	—	—

Im Mittel: 24,95 % C; 4,53 % H; 26,68 % Pt; 10,00 % H^2O.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 4H^2O$	Gerhard gefunden
C	24,73 %	24,67 %	24,95 %
H	4,63 „	4,66 „	4,53 „
Pt	26,48 „	26,66 „	26,68 „
H^2O	9,91 „	9,86 „	10,00 „

R.-Lupaningoldchlorid: $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$. Dieses Goldsalz stellte ich in der Weise her, dass ich ca. 2,0 reines chlorwasserstoffsaures Lupanin in 60⁰/₀igem Alkohol löste, mit HCl ansäuerte und dieser Lösung überschüssige Goldchloridlösung hinzufügte.

Es schied sich ein zitronengelber, flockiger Niederschlag aus, der sich bei gelindem Erwärmen wieder löste und beim Erkalten der Flüssigkeit in Gestalt schöner, gelber, glänzender, prismatischer Nadeln zur Abscheidung gelangte. Dieselben sind in Wasser und salzsäurehaltigem Alkohol verhältnismässig leicht löslich. Bei 100° getrocknet, schmolzen sie teilweise bei 194°, vollständig jedoch erst bei 198—199° C. Der Schmelzpunkt des von Davis aus den blauen Lupinen gewonnenen Lupaningoldchlorids lag bei 199—200° C.

Das Goldsalz nahm bei 100° nicht an Gewicht ab. Die Mutterlauge dieses Salzes hat Neigung, beim Stehen an der Luft, metallisches Gold abzuscheiden.

0,2175 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0726 Au
0,2072 „ „ „ „ 0,0692 „

0,2016 trockener Substanz lieferten 0,2322 CO^2, 0,0690 H^2O und 0,0678 Au.

0,2415 trockener Substanz lieferten 0,2774 CO^2, 0,0879 H^2O und 0,0809 Au.

	C	H	Au
I.	31,41 %	3,80 %	33,63 %
II.	31,30 „	4,04 „	33,49 „
III.	—	—	33,38 „
IV.	—	—	33,39 „

Im Mittel: 31,35 % C; 3,92 % H; 33,47 % Au.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCl \cdot AuCl^3$	Gerhard gefunden
C	30,65 %	30,68 %	31,35 %
H	4,25 „	4,25 „	3,92 „
Au	33,36 „	33,48 „	33,47 „

Rhodanwasserstoffsaures R.-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCNS + H^2O$. Bei der Darstellung dieses Salzes verfuhr ich in der Weise, dass ich etwa 3,0 freie Base in wenig Wasser löste, mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure genau neutralisierte und diese Mischung zum Krystallisieren in den Exsiccator stellte. Schon nach kurzer Zeit hatte sich eine grosse Menge schön ausgebildeter, weisser, durchsichtiger, tafelförmiger Krystalle ausgeschieden, die dem monoklinen System angehörten. Dieselben zeigten je nach der Konzentration der Lösung verschiedene Ausbildung. Ich beobachtete dieselben Formen, wie sie Davis für das rhodanwasserstoffsaure Rechtslupanin der blauen Lupine angegeben hat. Vorliegendes Salz löste sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

Das lufttrockene Salz schmolz bei 138 bis 139° und bei weiterem Erhitzen nochmals bei 175° zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Schmelz-

punkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 184° [übereinstimmend mit dem von Soldaini[1]) beschriebenen Salz], während Davis für das entsprechende Salz der blauen Lupine denselben bei 189 bis 190° liegend fand.

Beim Liegen über Schwefelsäure verlor das Salz innerhalb 48 Stunden nichts an Gewicht; bei 100° gab es dagegen, ohne sich zu färben, sein gesamtes Krystallwasser ab:

0,2203 bei 100° getrocknetes Salz verlor 0,0130 H^2O.

Die Rhodanbestimmung führte ich durch Titration mit $^1/_{10}$-N. $AgNO^3$-Lösung aus. Es wurden verbraucht für:

0,2203 lufttrockener Substanz 6,8 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO^3$
0,2185 " " 6,8 " " " "

Im Mittel also = 18,28 % HCNS.

	Davis gefunden	berechnet $C^{15}H^{24}N^2O \cdot HCNS + H^2O$	Gerhard gefunden
HCNS . .	17,91 %	18,03 %	18,28 %
H^2O . . .	—	5,53 "	5,90 "

Auf Grund der übereinstimmenden analytischen Daten und Eigenschaften dieser von mir aus den Samen der perennierenden Lupine isolierten Base mit den Eigenschaften des Rechtslupanins und den für diese Base berechneten und von Davis gefundenen Zahlen, glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass dieses Alkaloid mit dem Rechtslupanin der blauen Lupine identisch und ihm die Formel $C^{15}H^{24}N^2O$ zuzuerteilen ist.

---

75. Notiz über die Alkaloide der Samen von Lupinus affinis, L. albo-coccineus, L. Cruikshanksi, L. Moritzinaus, L. mutabilis, L. pubescens.

Von Dr. K. Gerhard.

Im Anschluss an die vorstehenden Arbeiten über die Alkaloide der Samen der schwarzen und perennierenden Lupine, stellte ich einige Versuche mit den Samen von *Lupinus affinis, L. albococcineus, L. Cruikshanksi, L. Moritzianus, L. mutabilis* und *L. pubescens* an. Diese Samen, welche ich von Haage und Schmidt in Erfurt bezog, sind sämtlich durch Züchtung entstanden und dienen ausschliesslich gärtnerischen Zwecken.

[1]) Dieses Archiv 1893, S. 321.

Quantitative Alkaloidbestimmungen.

Da es von Interesse war, zu wissen, wie viel Alkaloid in den Samen obiger Lupinenarten enthalten seien, bestimmte ich den Alkaloidgehalt derselben nach der Kellerschen Methode und fand:

Die aus je 10,0 Samen gewonnenen Alkaloide erforderten zur Neutralisation:

von *Lupinus affinis*	22,3 ccm $^1/_{100}$ H^2SO^4	= 0,55304 %	
	bezogen auf Lupanin $C^{15}H^{24}N^2O$,		
„ „ *albo-coccin.* . .	34,9 ccm $^1/_{100}$ H^2SO^4	= 0,86552 %	
„ „ *Cruikshanksi* .	53,6 „ „ „	= 1,32928 „	
„ „ *Moritzianus* . .	31,8 „ „ „	= 0,78864 „	
„ „ *mutabilis* . . .	47,4 „ „ „	= 1,17552 „	
„ „ *pubescens* . . .	52,9 „ „ „	= 1,31192 „	

Um einen ungefähren Anhalt über die Natur der in vorliegenden Lupinensamen enthaltenen Alkaloide zu gewinnen, suchte ich aus den verschiedenen Lupinenauszügen, wie sie bei der quantitativen Alkaloidbestimmung nach Keller aus je 15,0 Samen hinterbleiben, die betreffenden Gold- und Platinsalze zu isolieren, da letztere nach dem Standpunkte unserer heutigen Kenntnisse der diversen Lupinenalkaloide in ihrem Verhalten noch die meisten Unterschiede zeigen. Die bezüglichen Untersuchungen haben bisher jedoch zu positiven Resultaten nicht geführt, obschon die sämtlichen Alkaloide, sowohl mit Goldchlorid, als auch mit Platinchlorid Doppelsalze lieferten. Letztere zeigten jedoch, wenn man absieht von den aus *Lupinus mutabilis* isolierten Basen, die in den Gold- und Platindoppelsalzen eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Lupanin erkennen liessen, wesentliche Verschiedenheiten von den entsprechenden Doppelsalzen der bisher studierten Lupinenbasen. Es sollen diese Alkaloide gelegentlich in grösserer Menge dargestellt und dann näher untersucht werden.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

76. Ueber Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 1. IV. 1897.)

Die Zerlegung anorganischer Verbindungen in einfachere, bez. in ihre elementaren Bestandteile durch den galvanischen Strom, ist

schon seit verhältnismässig langer Zeit bekannt und praktisch verwendet worden. Weniger genau studiert ist dagegen die Einwirkung des galvanischen Stromes auf organische Körper und bes. auf Alkaloide. Ich habe daher im Anschluss an die Oxydationsversuche des Aethyltheobromins, über welche später berichtet werden wird, zunächst das Coffein in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen und auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat Prof. E. Schmidt das Verhalten desselben gegen den galvanischen Strom näher geprüft. Weiter habe ich dann in dieser Richtung noch das Morphin und Chinin untersucht. Die ebenfalls in Aussicht genommene Elektrolyse des Pyridins wurde nicht weiter verfolgt, da inzwischen E. Merck die Mitteilung machte, dass er diese Base technisch auf elektrolytischem Wege in Piperidin überführt.

I. Coffein.

Ich benutzte den Strom einer Gülcher'schen Thermosäule von etwa 4 Volt Spannung und liess denselben in einem U-förmigen Gefässe, auf eine Coffeinlösung von 2 g in 150 g Wasser, welche, um sie für den Strom leitend zu machen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, etwa 3—4 Tage lang einwirken. Hierbei trat am negativen Pole eine lebhafte Wasserstoffentwicklung auf, während am positiven Pole kaum das Auftreten irgend einer Gasentwicklung bemerkbar war. Schon nach eintägigem Hindurchleiten des Stromes zeigte sich an den Wandungen des Gefässes die Abscheidung kleiner, harter Krystalle, welche sich im Laufe der Zeit noch vermehrte. Nach etwa viertägiger Einwirkung filtrierte ich die Krystalle von der im übrigen klaren, farblosen Lösung ab und schüttelte diese, um daraus das unzersetzte Coffein zu entfernen, mit Chloroform aus.

Amalinsäure.

Die so erhaltenen Krystalle wusch ich noch mit etwas Wasser nach, um sie dann aus Wasser umzukrystallisieren. Dieselben lösten sich hierbei sehr schwer, selbst beim Kochen, auf. Auch heisser Alkohol nahm so gut wie nichts davon auf. Beim Liegen an der Luft färbten sie sich rot. Beim Befeuchten mit Ammoniak nahmen sie eine purpurrote, auf Zusatz von ätzenden Alkalien, sowie von Barytwasser eine indigoblaue Färbung an. Die Haut färbten sie rot. Alle diese Eigenschaften wiesen auf Amalinsäure hin. Zur weiteren Bestätigung dieser Vermutung führte ich eine Elementaranalyse von dem erhaltenen Körper aus. Bei 60—70° getrocknet, verlor eine Probe desselben nichts an Gewicht.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2536 g Substanz 0,0960 H^2O.
0,3936 CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O_8$
H = 4,20%	4,09%
C = 42,20 „	42,10 „

Ameisensäure.

Die durch Ausschütteln mit Chloroform von unverändertem Coffein befreite, noch saure Flüssigkeit unterwarf ich der Destillation, und zwar destillierte ich sie bis auf ein kleines Volum ab. Das Destillat reagierte sauer und gab mit Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure versetzt einen weissen Niederschlag von Calomel; ebenso wurde Silbernitratlösung gebräunt, ein Zeichen, dass Ameisensäure bei obiger Einwirkung als Spaltungsprodukt des Coffeins entstanden war. Nach Neutralisation des Destillats mit Bleikarbonat, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats schied sich schwerlösliches, in seiner Form höchst charakteristisches, ameisensaures Blei ab.

Ammoniak und Methylamin.

Der durch Destillation von Ameisensäure befreite Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und abermals destilliert. Die übergehenden, stark alkalisch reagierenden Dämpfe wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, wobei ein weisses, zerfliessliches Salz zurückblieb. Ich zog dasselbe wiederholt mit starkem Alkohol aus.

Ammoniak.

Die hierbei ungelöst gebliebene Menge nahm ich mit wenig Wasser auf, säuerte mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid zu. Sogleich schied sich Platinsalmiak in den charakteristischen, oktaëdrischen Krystallen aus:

0,4776 g dieses Niederschlages bei 100° getrocknet, verloren nichts an Gewicht. Beim Glühen hinterliessen dieselbe 0,2078 Pt.

Gefunden	Berechnet für $(NH_4Cl)^2PtCl_4$
43,50% Pt.	43,85% Pt.

Methylamin.

Die alkoholische Lösung dunstete ich zur Trockne ein, löste den Rückstand wieder in salzsäurehaltigem Wasser und fügte Platinchlorid im geringen Ueberschuss hinzu. Der sich in kleinen, gelben Blättchen ausscheidende Niederschlag zeigte die Anwesenheit von Methylamin an.

0,2492 g dieses Platinsalzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,1026 g Pt.

Gefunden	Berechnet für $(CH_3NH_2HCl)^2PtCl_4$
41,17% Pt.	41,25% Pt.

Das Coffein wird demnach durch die Einwirkung des galvanischen Stromes gespalten in Amalinsäure, Ameisensäure, Ammoniak und Methylamin.

Da in dem unter obigen Bedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte keine weiteren Spaltungsprodukte zu konstatieren waren, so dürfte sich die Zersetzung des Coffeins primär wohl im Sinne folgender Gleichung vollzogen haben:

$$\underset{\text{Coffein}}{2C_8H_{10}N_4O_2} + 5H_2O + 3O = \underset{\text{Amalinsäure.}}{C_{12}H_{14}N_4O_6} + 2NH_3 + 2NH_2 \cdot CH_3 + 2CO_2$$

Da jedoch bei dieser elektrolytischen Zerlegung des Coffeins eine Entwickelung von CO_2 nicht zu beobachten war, wohl aber die Bildung beträchtlicher Mengen von Ameisensäure konstatiert wurde, so ist anzunehmen, dass sekundär das CO_2 durch Wasserstoff im statu nascendi in Ameisensäure verwandelt ist:

$$2CO_2 + 4H = 2H - CO \cdot OH.$$

II. Morphin.

Bei der Elektrolyse des Morphins verfuhr ich in analoger Weise wie bei der des Coffeins. Ich löste 1 g Morphin mit Hilfe von etwas verdünnter Schwefelsäure in etwa 100 ccm Wasser, fügte der Lösung noch etwas Schwefelsäure zu und leitete etwa 4 Tage lang den durch die Gülcher'sche Thermosäule erzeugten Strom durch diese Lösung. Es trat hierbei abweichend von der Coffeinlösung an beiden Polen eine lebhafte Gasentwicklung auf; die Flüssigkeit färbte sich alsbald gelb, später braun. Da sich nichts aus derselben abgeschieden hatte, dampfte ich sie etwas ein, um sie dann weiter über Schwefelsäure verdunsten zu lassen. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der fast schwarz gefärbten Flüssigkeit kleine Krystalle aus, die ich nach dem Absaugen aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisierte. Der in kleinen nadelförmigen Krystallen sich wieder abscheidende Körper erwies sich nach seinem Verhalten gegen Reagentien als schwefelsaures Oxydimorphin. Durch neutrales Eisenchlorid wurde die Lösung desselben blau gefärbt. Konz. Salpetersäure rief eine blutrote, konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, eine grüne Färbung hervor. Wurde weiter eine Messerspitze voll von dem erhaltenen Körper in einem Porzellanschälchen mit etwa 8 Tropfen einer Schwefelsäure übergossen, die auf 2 Teile H_2SO_4 1 Teil Wasser

enthielt und unter Umschwenken auf einer kleinen Flamme bis zur Entwicklung von Säuredämpfen erwärmt, so trat eine blaugrüne Färbung auf. Hierauf mit Wasser vorsichtig verdünnt, zeigte sich eine rosenrote und nach weiterem Zusatze von 1 bis 2 Tropfen konz. Salpetersäure, eine tief violette Färbung.

Aus der fast schwarz gefärbten Mutterlauge liess sich eine charakteristische Verbindung nicht weiter isolieren.

III. Chinin.

Chinin wurde in gleicher Weise wie die beiden vorhin erwähnten Alkaloide der Einwirkung des Stromes ausgesetzt. An beiden Polen fand eine deutliche Gasentwicklung statt und die Lösung färbte sich anfangs gelb, später tief braun. Beim Eindampfen derselben schied sich nichts aus.

Bis zur Trockne verdunstet, verblieb eine grüne, harzartige Masse, welche sich in Wasser nicht wieder löste, dagegen in Alkohol und Chloroform leicht löslich war. Diese Masse zeigte in ihrem gesamten Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit dem Thalleiochin, so dass wohl die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass es sich hierbei um einen, dem Thalleiochin nahestehenden, vielleicht auch damit identischen Körper handelt. Andere gut charakterisierte Spaltungsprodukte vermochte ich aus dem Einwirkungsprodukte nicht zu erhalten.

Ueber die Alkaloide von Lupinus albus.

Von A. Soldaini.

(Eingegangen den 6. VI. 1897).

Nach Empfang des Materials von E. Merck (V. Orosi, 1894) war ich mit der Vervollständigung meiner Untersuchungen über die Alkaloide von *Lupinus albus* beschäftigt, um dadurch endgültig die Konstitutionsbeziehungen zwischen dem rechtsdrehenden Alkaloid (r-Lupanin), dem inaktiven Alkaloid (i-Lupanin) und den durch Einwirkung von Brom erhaltenen Spaltungsprodukten festzustellen, als ich im Archiv der Pharmazie, B. 235, Heft 3, eine Abhandlung von Professor E. Schmidt mit dem Titel „Ueber die Alkaloide der Lupinensamen" las, in welcher er aufbauend auf den Arbeiten von Dr. S. Davis (l. c.) und Anderen mit den Titeln: „Die Lupanine

der weissen Lupine", „Das Lupanin der blauen Lupine" und „Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins", kurz, die wichtigsten Resultate der verschiedenen Forscher über die Alkaloide der verschiedenen Lupinenabarten zusammenstellt. Die genannten neuen Arbeiten bestätigen viele Ergebnisse früherer Forscher, bringen aber auch weiter wichtige Beiträge zur besseren Kenntnis der Lupinenalkaloide überhaupt. Obgleich ich für das speziell auf *Lupinus albus* Bezügliche Herrn Professor E. Schmidt und Dr. S. Davis nicht gerade sehr dankbar sein kann, da sie mir in einigen der weiteren Versuche zuvorgekommen sind, söhne ich mich doch mit den genannten Autoren aus, insofern, als man durch die Publikationen derselben eine bessere Bibliographie und eine bessere Kontrolle über das erwirbt, was ich erst noch zum Schluss meiner Arbeit ausführen wollte und auch, weil jetzt durch E. Schmidt und S. Davis thatsächlich der experimentelle Nachweis geliefert worden ist für die von mir nur vorausgesehene racemische Natur des inaktiven Alkaloids.

Die sehr schönen, farblosen und gelben Krystalle, welche ich auch durch Trennung des Sulfocyanats des Alkaloids erhalten hatte, sollten wohl verwahrt zu gegebener Zeit einem vollständigen krystallographischen Studium dienen, welches, bezüglich des Tartrats (Orosi 1894) bereits von dem bekannten Prof. E. Scacchi (Acc. di Sc. fis. e. med., 1894, Neapel) begonnen, von Prof. La Salle an der Universität Messina mit anderen Verbindungen laut getroffener Verabredung fortgesetzt werden sollte. In der Arbeit des Dr. Davis werden einige Resultate beschrieben, die zum Teil bereits von mir Ende 1895 (Gazz. chim. ital. LXXV.) in einer Note mit dem Titel: *„Sopra i prodolti discompositione del composto bromurato dell'alcaloide deliquescente del Lup. albus"* (Ueber die Spaltungsprodukte des bromierten Salzes des flüssigen Alkaloids von *Lup. albus*) veröffentlicht worden sind, worin ich mir, während ich die Formeln $C_8H_{15}NO$ und C_7H_9NO für die durch Einwirkung von Brom auf das rechtsdrehende Alkaloid erhaltenen Spaltungsprodukte aufstellte, das weitere Studium über ihre Konstitution vorbehielt.

Angesichts der neuen Sachlage, welche durch die Veröffentlichungen aus dem pharm.-chem. Institut zu Marburg und des Vorbehalts der weiteren Bearbeitung daselbst geschaffen ist, wodurch mir der Weg für die systematische Fortsetzung meiner Arbeit ziemlich versperrt ist, halte ich es für angebracht, über bereits erhaltene neue Resultate kurz zu referieren.

Salze der linksdrehenden Base $C_8H_{15}NO$:

Das Chlorhydrat ($C_8H_{15}NO \cdot HCl + Aq$); weiche Krystalle, veränderlich gegen 157°, schmelzen unter Zersetzung bei 233—235°.

Das Pikrat: $(C_8H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH)$. Ein gelbliches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt gegen 100°. Es krystallisiert schwer.

Platinsalz: $(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Chemisch rein und wasserfrei schmilzt es bei 202—203°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, krystallisierbar aus kochendem Wasser, namentlich unter Zusatz von Salzsäure.

Goldsalz: $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbes Pulver, es schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung.

Umkrystallisiert aus kochendem Wasser reduziert es Gold und es scheidet sich ein nicht gut krystallisiertes Goldsalz aus mit einem Gehalt von 37,54% Gold.

Weitere Versuche werden zeigen, ob die Base $C_8H_{15}NO$ durch schwache Oxydation leicht oxydiert werden kann, und ob sie vollständig durch energische Oxydation zersetzt wird, wie man nach den bisher erzielten Resultaten vermuten darf. Die Oxydation mit feuchtem Silberoxyd, wie auch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, verursacht den Zerfall des Moleküls unter Bildung von Ammoniak, vielleicht auch von Pyrrol oder einem Homologen desselben und einer stickstofffreien Säure, die vielleicht 4 Atome Kohlenstoff enthält.

Aus dem Vergleich dieses Resultates mit den bei dem rechtsdrehenden Alkaloid $(C_{15}H_{24}N_2O)$ erhaltenen, an dem ich die Oxydation systematisch studiert und die für die Gewinnung einer stickstoffhaltigen Säure geeignetsten Bedingungen festgestellt habe, einer Säure, welche aus Aether krystallisiert werden kann (sie wird analysiert werden, sobald sie in genügender Menge gewonnen sein wird), folgt, dass sie sich, obwohl die Ausbeute an dieser Säure auch unter veränderten Bedingungen sehr gering bleibt, sehr wahrscheinlich von dem Kern C_7 ableitet; ich werde die Oxydation genau prüfen, sobald die Verbindung C_7H_9NO in genügender Menge wieder dargestellt sein wird.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf $C_8H_{15}NO \cdot HBr$ erhält man nach Behandlung mit Chlorsilber ein Chlorhydrat, dessen Platinsalz bei 110—115° getrocknet 29,25% Pt enthält, entsprechend dem nach der Formel $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches unter Zersetzung gegen 214° zusammensintert.

Das inaktive Alkaloid. $(C_{15}H_{24}N_2O)$.

Das Verhalten dieses inaktiven Alkaloides gegen verschiedene Agentien, die schon auf das rechtsdrehende Alkaloid angewandt wurden, führte mich zu dem fast sicheren Schluss auf seine racemische Natur, welche jetzt durch Davis (Arch. d. Pharm. 1897) bewiesen ist.

Das Chlorhydrat dieses Alkaloides: $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$, krystallisiert nicht allzu leicht und besitzt einen wechselnden Schmelzpunkt, je nachdem es mehr oder weniger vollständig trocken ist, zwischen 101—105°; gegen 130° färbt es sich unter Verlust von Wasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei etwa 250—252°. Es ist inaktiv: In derselben Konzentration (1,3324%) bei 15° und im 20 cm Rohr beobachtet, ergab indessen das Chlorhydrat des rechtsdrehenden Alkaloids eine Ablenkung von $\alpha_D = +2^0 21'$.

Durch zweistündige Einwirkung von Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 140—150° erhielt ich ein Chlorhydrat, dessen Goldsalz bei 158° zusammensinterte und 34,31% Au enthielt.

Das Verhalten dieses Alkaloides gegen Brom in essigsaurer Lösung und bei denselben Bedingungen, unter welchen beim rechtsdrehenden Alkaloid (Arch. d. Pharm.) gearbeitet wurde, entsprach dem des letzteren: Die orangefarbene Tetrabromverbindung schmilzt, nach dem Stehen über Kali und Schwefelsäure, bei 151—152°. Nach dem Kochen mit Alkohol von 92—95% gab es weisse Krystalle, welche getrocknet gegen 150° sich gelb färbten und gegen 224° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}NO \cdot HBr$
C % 43,79	43,24
H „ 6,57	7,20
Br „ 35,20	36,03.

Das diesem Bromhydrat entsprechende Chlorhydrat gab ein Platinsalz, das, bei 110—112° getrocknet, 28,23 % Pt lieferte, berechnet für $(C_8H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ 28,25 % Pt).

Aus den Mutterlaugen des vorstehenden Bromhydrats isolierte ich Körper, welche denen sehr ähnlich sind, welche aus dem rechtsdrehenden Alkaloid gewonnen werden, die ich aber, wegen der bei dem Arbeiten mit kleinen Quantitäten obwaltenden Schwierigkeit, sie zu reinigen, noch nicht analysieren konnte. Das durch Behandlung mit Chlorsilber erhaltene Chlorhydrat wollte nicht krystallisieren, noch mit Platinchlorid einen Niederschlag geben; nach dem Eindampfen jedoch gab es Krystalle eines Platinsalzes, welche in 99 % Alkohol wenig löslich waren.

Der Beweis, den Davis (l. c.) für die racemische Natur dieses Alkaloids erbracht hat, dient auch zur Bestätigung meiner Resultate bezüglich der Bromeinwirkungsprodukte des inaktiven Alkaloids.

Das Ergebnis der Versuche von Davis über die Einwirkung von Salzsäure, zum Zwecke der Feststellung des Charakters des Al-

kaloids (ätherischen oder alkoholischen) bedarf einer weiteren Bestätigung[1]), weil es nicht übereinstimmt mit den von mir erhaltenen früheren Resultaten (Archiv d. Pharm.). Der wichtigere Schluss liegt darin, die Konstitutionsformeln der beiden Basen $C_8H_{15}NO$ und C_7H_9NO, wie ich mir vornehme, festzustellen, wobei die Oxydationsprodukte einen nicht unerheblichen Beitrag geben werden, über die ich aber nur mit Vorbehalt berichten zu können glaube, da es mir gegenwärtig gewagt erscheint, aus Analysen, die bereits ausgeführt, aber nicht genügend sicher sind, einen Schluss zu ziehen. Unter verschiedenen Bedingungen, ob in saurer oder alkalischer Lösung, in grösserer oder geringerer Verdünnung etc. gearbeitet wird, sind die Oxydationsprodukte sehr verschieden, jedenfalls aber können einige Thatsachen für bewiesen gelten, die mich zu weiteren Nachforschungen führen werden und, in Kürze wiederholt, folgende sind:

1) Die Oxydation des rechtsdrehenden Alkaloids mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung liefert in der Kälte eine Base, eine Säure, Kohlensäure und Ammoniak, in der Wärme hingegen nur eine stickstoffhaltige Säure (Schmp. gegen 170^0 unter Vorbehalt), Kohlensäure und Ammoniak.

2) Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert in der Kälte und in der Wärme eine Base und eine krystallisierte Säure. Die Ausbeute an diesen Oxydationsprodukten war jedoch so gering, dass endgiltige Resultate noch nicht erhalten werden konnten. —

Unsere Kenntnis über die Konstitution des Alkaloides von *Lupinus albus* kann also bis jetzt in folgender Weise kurz zusammengefasst werden: Das rechtsdrehende Alkaloid (D-Lupanin) besitzt in seinem Molekül 2 Kohlenstoffkerne C_8 und C_7, welche durch ein noch nicht genügend festgestelltes Band vereinigt sind (in noch nicht genügend festgestellter Weise mit einander verbunden sind), welche nach Prof. Schmidt sehr einfach derart wäre, dass ein Atom Sauerstoff die beiden Kerne $C_8H_{14}N$ und $C_7H_{10}N$ verbände und so dem Alkaloid einen ätherartigen Charakter verleihe. Dabei nimmt er für feststehend an, dass das Resultat von Davis bezüglich der Einwirkung von Salzsäure auf das Alkaloid richtig sei, obschon er im Gegensatz zu meinen früheren Resultaten (Arch. d. Pharm.) ein Molekül Wasser nicht abzuspalten vermochte. Wenn sich aber indessen, wie ich bereits zeigte,

[1]) Diese Bestätigung der Davis'schen Versuche ist in der Zwischenzeit bereits durch Herrn J. Callsen hier erbracht. E. Schmidt.

Wasser abspaltet[1]), dann dürfte, wenn auch die Abspaltung desselben aus einer ätherartigen Verbindung nicht unmöglich ist, es erklärlicher sein, die Vereinigung in zwei Kohlenstoffatomen zu suchen, welche eine doppelte Bindung besässen, an welcher die Aufnahme von Brom und dessen darauffolgende Abspaltung durch verdünnten Alkohol eintreten würde.

Die Base $C_8H_{15}NO$ ist wahrscheinlich eine hydrierte Base, welche bei gelinder Oxydation vielleicht ein interessantes Produkt geben wird, und welches einer energischen Oxydation nicht widersteht, bei welcher hingegen der zweite Teil C_7H_9NO (oder $C_7H_{11}NO$ nach Davis) widerstandsfähiger zu sein scheint. Sowohl $C_8H_{15}NO$ als auch C_7H_9NO besitzen ein alkoholisches Hydroxyl (Davis). Wenn ich werde beweisen können, dass die Verbindung C_7H_9NO widerstandsfähiger bei der Oxydation ist als $C_8H_{15}NO$, dann wird das tertiäre Stickstoffatom, welches bereits von mir in dem Alkaloid nachgewiesen worden ist, zu C_7 gehören, welches die stickstoffhaltige Säure geben wird. Die Thatsache ist interessant, dass die Einwirkung von Königswasser zu einem Goldsalz führt, welches wahrscheinlich nur 5 Atome Kohlenstoff besitzt.

Das inaktive Alkaloid ist eine racemische Verbindung (Davis).

Die physiologische und therapeutische Wirkung, welche in Beziehung zu der chemischen Konstitution steht, verdiente studiert zu werden und die Resultate der therapeutischen Forschung werden eingehend veröffentlicht werden, wenn Prof. Gabbi, welcher sich das klinische Studium dieses Alkaloides und einiger seiner Abkömmlinge vorbehielt, die im Gange befindlichen Versuche abgeschlossen haben wird.

Das therapeutische Studium ist bereits von Prof. Gaglio ausgeführt worden und seine Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

„Das Chlorhydrat des reinen D-Lupanins wirkt herabsetzend auf das Zentralnervensystem: Auf die Depression des Gehirns und Rückenmarks folgt bald jenes „bulbare", welches das Leben des Tieres gefährdet.

Dosen von 0,22 g auf ein Kilogramm Körpergewicht sind tötlich."

Bei Dosen von 0,11 g auf 1 kg Körpergewicht zeigt es dann die Erscheinung von Ermattung, begleitet von Durchfällen, Uebelkeit (nausea) und Zittern.

Von dieser Substanz wird die Heilwirkung bei Anfällen von Malaria und gegen Eingeweidewürmer studiert, wobei sie in Form von Abkochungen des Lupinensamens gegeben wurde. Es sind auch Versuche im Gange bei Erkrankungen des Zentralnervensystems.

---

[1]) Vgl. Anmerkung S. 372; eine Abspaltung von Wasser konnte hier bisher nicht erzielt werden. E. S.

Es werden in der Folge auch die Forschungen mitgeteilt werden, welche Prof. Eerni gegenwärtig über die Einwirkung des Schimmels auf dieses Alkaloid macht. Ich wünsche zum Schluss, dass die Forschungen über die Anwendbarkeit des Lupanins so bald als möglich zum Abschluss gebracht werden können, um die Versprechungen einzulösen, welche ich bereits der Firma Merck gemacht habe, die mir in liebenswürdiger Weise das Material zu diesem Zweck darstellt, mit dem ich mir verspreche, die Konstitution der beiden Basen $C_8H_{15}NO$ und C_7H_9NO feststellen zu können.

Messina, Städtisches chemisches Laboratorium (Laboratorio chimico Municipale), 30. Mai 1897.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

77. Beiträge zur Kenntnis des Cytisins.

Von Dr. J. Lammers.

Aus den Untersuchungen, welche in der neueren Zeit von van der Moer[1]), A. Partheil[2]), Buchka und Magalhaës[3]) über das Cytisin ausgeführt sind, geht zunächst hervor, dass diese Base mit dem Ulexin der Samen von *Ulex europaeus* identisch und durch die Formel $C^{11}H^{14}N^{2}O$ auszudrücken ist. Ueber die eigentliche Konstitution dieses Alkaloids ist jedoch bisher wenig bekannt. Aus dem Verhalten desselben gegen Jodalkyl, Essigsäureanhydrid und salpetrige Säure erhellt nur, dass das eine der beiden Stickstoffatome in Form einer Jmidgruppe: NH, in dem Molekül dieser Base enthalten ist. Ob sonst dieses Alkaloid, welches ja nach seinem Verhalten bei der Zinkstaubdestillation jedenfalls einen Pyridinkern enthält, zu dem Nicotin in Beziehung steht, wie Partheil vermutete, mag dahingestellt bleiben, umsomehr, als in der Zwischenzeit die ursprünglich von Pinner und Wolffenstein aufgestellte Nicotinformel durch Pinner[4]) eine wesentliche Aenderung erfahren hat.

---

1) Dieses Archiv 229, 48.
2) Jbidem 230, 448; 232, 161.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 253 u. 674.
4) Dieses Archiv 233, 572.

Da Pinner und Wolffenstein die Konstitution des Nicotins besonders durch das Studium der Verbindungen begründeten, welche beim Abbau der Bromsubstitutionsprodukte dieser Base gewonnen wurden, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt und Herrn Dr. A. Partheil es unternommen, die Halogensubstitutionsprodukte des Cytisins einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die Erwartung, hierbei einen weiteren Einblick in die Konstitution des Cytisins zu gewinnen, hat sich leider nicht erfüllt, da die Halogensubstitutionsprodukte dieses Alkaloids sich durch eine auffallende Beständigkeit von den Halogensubstitutionsprodukten des Nicotins unterscheiden.

Das für diese Versuche erforderliche Cytisin war nach den Angaben von Partheil (l. c.) aus Cytisussamen dargestellt worden. Die Ausbeute hieran betrug 1,5 %. Dieses Cytisin führte ich hierauf in Dibromcytisinhydrobromid, bezüglich in Dibromcytisin über, indem ich nach Partheil wiederholt zu einer Auflösung von 5 g Cytisin in 100 g absoluten Alkohols allmählich eine erkaltete Lösung von 50 g Brom in 200 g absoluten Alkohols zufügte. Der hierdurch sofort entstehende reichliche gelbe Niederschlag löste sich bei weiterem Zusatz von Bromlösung wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus der erst beim Zusatz der letzten Menge der Bromlösung sich wieder ein roter krystallinischer Niederschlag ausschied. Diesen Niederschlag, das Perbromid des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins, saugte ich ab, wusch ihn mit absolutem Alkohol aus und führte ihn dann sofort in bromwasserstoffsaures Dibromcytisin über, indem ich ihn mit verdünntem Alkohol (15 Teile 90 % Alkohols zu 10 Teilen Wasser) so lange auf dem Dampfbade erwärmte, bis ich eine völlig wasserhelle Flüssigkeit erzielte. Aus dieser schied sich beim Erkalten sofort das bromwasserstoffsaure Dibromcytisin in Form zarter, weisser Nadeln aus. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0,1948 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen 0,2208 g CO^2 und 0,0565 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Br^2N^2O \cdot HBr$:
C	30,90 %	30,76 %
H	3,18 „	3,03 „

Einen Teil des so dargestellten Dibromcytisinhydrobromids verwendete ich direkt zur Reduktion, während ich einen anderen Teil desselben zunächst in

Dibromcytisin

überführte. Zu dem Zwecke machte ich die konzentrierte Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins mittelst Natronlauge alkalisch;

wodurch sich das Dibromcytisin in Form gelatinöser Flocken ausschied. Ich schüttelte hierauf wiederholt mit Chloroform aus, destillierte letzteres ab und krystallisierte den Rückstand aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhielt ich das Dibromcytisin in Gestalt weisser, undurchsichtiger Warzen. Dieselben lieferten folgendes Analysenresultat:

0,2341 g lufttrockner Substanz lieferten 0,2794 g CO^2 und 0,0963 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Br^2N^2O + 3H^2O$
C	32,55 %	32,83 %
H	4,57 „	4,47 „

Auch beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich das Dibromcytisin in Gestalt schön weisser Krystalle. Sowohl diese Krystalle, wie auch die aus heissem Wasser ausgeschiedenen Wärzchen begannen, nachdem sie im zerriebenen Zustande fünf Wochen lang im Vakuumexsiccator aufgehoben waren, bei 65° allmählich zu erweichen und waren bei 73° völlig geschmolzen.

Zur weiteren Charakterisierung habe ich dieses Dibromcytisin zunächst der Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi unterworfen.

I. Reduktion des Dibromcytisinhydrobromids in alkalischer Lösung.

In eine ziemlich konzentrierte Lösung von Dibromcytisinhydrobromid in warmem Wasser trug ich nach dem Erkalten derselben vierprozentiges Natriumamalgam in erbsengrossen Stücken ein. Liess die Wasserstoffentwicklung in der Kälte nach, so wurde sie durch Erwärmen auf dem Dampfbade von neuem angeregt, wobei das in der Kälte ausgeschiedene Dibromcytisinhydrobromid stets wieder in Lösung ging. War auch in der Wärme nur noch geringe Wasserstoffentwicklung vorhanden, so wurde der wieder abgekühlten Lösung von neuem Natriumamalgam zugesetzt. Während anfangs nach dem Erkalten jedes Mal eine reichliche Ausscheidung von unverändertem Dibromcytisinhydrobromid eintrat, wurde dieselbe allmählich geringer und hörte schliesslich ganz auf. Durch wiederholte Titration mit Silbernitratlösung stellte ich schliesslich fest, dass keine weitere Bromabspaltung mehr stattfand. Nunmehr wurde die Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, letzteres abdestilliert und zunächst der Versuch gemacht, die erhaltene Base, welche das Aussehen eines braunen Extraktes hatte, durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsiccator zur Krystallisation zu bringen. Es zeigten sich hierbei zwar

einzelne Krystalle, doch behielt die Masse im allgemeinen ihr extraktartiges Aussehen bei. Auch durch Pressen zwischen Thonplatten konnte ich keine Entfärbung herbeiführen. Ich unternahm daher einen Krystallisationsversuch aus Alkohol, der jedoch ebenfalls fehlschlug. Schliesslich erhitzte ich eine etwa erbsengrosse Menge der extraktförmigen Base längere Zeit mit Ligroin zum Sieden, filtrierte die noch heisse Flüssigkeit von dem ungelösten Teil ab und liess die Lösung dann über Nacht stehen. Am nächsten Morgen zeigte sich eine geringe Menge schön weisser Krystallnadeln, die zu rosettenförmigen Gruppen an einander gelagert waren. Diese sammelte ich und brachte sie, da sie sich als sehr hygroskopisch erwiesen, in einen Exsiccator. Der ungelöst gebliebene Teil wurde wiederum in derselben Weise mit Ligroin behandelt, doch war die Menge der Nadeln, die sich daraus ausschied, bedeutend geringer, so dass ich wiederholt weitere Mengen der Base zur Auskochung verwenden musste, um wenigstens eine für eine Schmelzpunktbestimmung und eine Verbrennung genügende Menge von Krystallen zu erhalten. Der grösste Teil der mit Ligroin gekochten Base blieb als vollständig verharzter Körper zurück.

Die erhaltenen Nadeln wurden noch aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und darauf die Schmelzpunktbestimmung vorgenommen. Der Körper schmolz bei 151° C., während reines Cytisin bei 152° bis 153° C. schmilzt. Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,2030 g der bei 100° getrockneten Base ergaben 0,5186 g CO^2 und 0,1413 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{14}N^2O$:
C	69,65 %	69,47 %
H	7,73 „	7,36 „

Um weiter den Nachweis zu führen, ob durch diese Reduktion des Dibromcytisinhydrobromids in alkalischer Lösung eine mit dem naturellen Cytisin identische oder damit nur isomere Base gebildet war, stellte ich noch eine Anzahl von Salzen derselben dar, bediente mich jedoch dazu der direkt durch Ausschüttelung mit Chloroform erhaltenen Base, da bei der Auskochung derselben mit Ligroin stets ein grosser Teil derselben verharzte.

Wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, stimmt die durch Reduktion des Dibromcytisins unter obigen Bedingungen gebildete Base sowohl in ihren chemischen, als auch in den optischen Eigenschaften mit dem naturellen Cytisin überein, so dass an einer Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist.

	Reduktionsprodukt	Naturelles Cytisin
Nitrate	$C^{11}H^{14}N^{2}O, HNO^{3} + H^{2}O$	$C^{11}H^{14}N^{2}O, HNO^{3} + H^{2}O$
	monokline Prismen	monokline Prismen
	$[\alpha]_D = -80^{0}25'$	$[\alpha]_D = -82^{0}37'$ (Partheil)
	C 52,27	52,17
	H 5,83	5,92
	$H^{2}O$ 6,25	6,64
Platindoppelsalz	$[C^{11}H^{14}N^{2}O, HCl]^{2}PtCl^{4}$	$[C^{11}H^{14}N^{2}O, HCl]^{2}PtCl^{4}$
	$+ 2^{1}/_{2}H^{2}O$	$+ 2^{1}/_{2}H^{2}O$
	gelbe Nadeln	gelbe Nadeln
	$H^{2}O$ 6,50	6,90
	Pt 32,29	32,44
Golddoppelsalz	$C^{11}H^{14}N^{2}O, HCl + AuCl^{3}$	$C^{11}H^{14}N^{2}O, HCl + AuCl^{3}$
	rotbraune Nadeln	rotbraune Nadeln
	Schmelzp. 212° C.	212—213° C.
	Au 37,17	37,12

II. Reduktion von Dibromcytisinhydrobromid mittelst Zink und Schwefelsäure.

Zur Ausführung dieses Versuches stellte ich eine ziemlich konzentrierte Lösung von bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin in warmer verdünnter Schwefelsäure her und liess dieselbe erkalten. Es schied sich hierbei eine reichliche Menge bromwasserstoffsauren Dibromcytisins wieder aus. In die erkaltete Lösung trug ich alsdann Zinkstaub messerspitzenweise ein. Liess die Wasserstoffentwickung nach, so regte ich die Reaktion durch Erwärmen auf dem Dampfbade wieder an. Das ausgeschiedene Dibromcytisinhydrobromid wurde hierdurch gleichzeitig wieder in Lösung gebracht. Nachdem auch in der Kälte keine Ausscheidung dieses Salzes mehr stattfand, setzte ich, um sicher zu sein, dass kein unverändertes Dibromcytisin mehr in Lösung sei, die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs noch ein bis zwei Tage fort. Hierauf filtrierte ich die Lösung, machte sie mit Kalilauge stark alkalisch und schüttelte mit Chloroform wiederholt aus. Nachdem letzteres abdestilliert war, hinterblieb eine bräunliche, sirupartige Masse, welche beim Erkalten zunächst nicht krystallisierte. Beim Umgiessen aus dem Destillationskolben in eine Krystallisierschale wurde sie jedoch fest und krystallinisch. Durch Umkrystallisation aus absolutem Alkohol gelang es mir, diese Masse in Form weisser Krystalle zu erhalten. Dieselben schmolzen bei 152°, entsprechend dem naturellen Cytisin, welches bei 152—153° schmilzt.

Zur weiteren Kennzeichnung der Identität der durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure aus dem Dibromcytisinhydrobromid erhaltenen Base mit dem naturellen Cytisin stellte ich ebenfalls eine Anzahl von Salzen derselben dar. Das Studium derselben lehrte, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, dass das Dibromcytisin auch durch Reduktion in saurer Lösung wieder in naturelles Cytisin zurückverwandelt wird.

	Reduktionsprodukt	Naturelles Cytisin
Nitrate	$C^{11}H^{14}N^2O, HNO^3 + H^2O$	$C^{11}H^{14}N^2O, HNO^3 + H^2O$
	monokline Prismen	monokline Prismen
	$[\alpha]_D = -81^0 10'$	$[\alpha]_D = -82^0 37'$ (Partheil)
	C 51,96	52,17
	H 5,81	5,92
	H^2O 6,61	6,64
Hydrobromid	$C^{11}H^{14}N^2O, HBr + H^2O$	$C^{11}H^{14}N^2O, HBr + H^2O$
	farblose Nadeln	farblose Nadeln
	Br 29,70	29,52
	H^2O 6,10	6,22
Platindoppelsalz	$[C^{11}H^{14}N^2O, HCl]^2 PtCl^4 + 2^1/_2 H^2O$	$[C^{11}H^{14}N^2O, HCl]^2 PtCl^4 + 2^1/_2 H^2O$
	gelbe, feine Nadeln	gelbe Nadeln
	H^2O 6,64	6,98
	Pt 32,40	32,44
Golddoppelsalz	$C^{11}H^{14}N^2O, HCl + AuCl^3$	$C^{11}H^{14}N^2O, HCl + AuCl^3$
	rotbraune Nadeln	rotbraune Nadeln
	Schmelzp. 212° C.	212—213° C.
	Au 37,02	37,12

III. Reduktion von Dibromcytisinhydrobromid, bezw. Dibromcytisinacetat mittelst Zink und Essigsäure.[1])

Diese Reduktion gelangte zunächst nach Angabe von A. Partheil in der Weise zur Ausführung, dass Dibromcytisin mit Eisessig übergossen, durch gelindes Erwärmen auf dem Dampfbade völlige Lösung bewirkt und hierauf wiederholt Zinkstaub in kleiner Menge eingetragen

[1]) Die Reduktion des Dibromcytisins in essigsaurer Lösung ist zuerst von Herrn Dr. A. Partheil im Laboratorium des hiesigen pharmac. chem. Instituts ausgeführt worden. Nach der Uebersiedelung des Herrn Dr. A. Partheil nach Bonn sind die bezüglichen Versuche, im Einverständnis

wurde. Liess die Wasserstoffentwicklung nach, so wurde sie durch Erwärmen auf dem Dampfbade wieder angeregt. Nach einiger Zeit zeigte sich in der Kälte eine Ausscheidung von Zinkacetat, welches durch allmählichen Zusatz der 4- bis 5fachen Menge Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Zur Kontrolle des Reduktionsverlaufes wurden später wiederholt 10 ccm der Flüssigkeit herausgenommen und durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung der Gehalt derselben an Bromwasserstoffsäure festgestellt. Sobald keine Zunahme an Bromwasserstoffsäure mehr erfolgte, wurde die Reduktion unterbrochen und die Flüssigkeit filtriert.

Um die vorherige Ueberführung des Dibromcytisinhydrobromids in die freie Base zu umgehen, wurde bei einem späteren Versuche dieses direkt zur Reduktion verwendet. Es zeigte sich jedoch hierbei der Uebelstand, dass es einer weit längeren Zeit bis zur Vollendung der Reduktion bedurfte. Um die Vorzüge dieser beiden Methoden zu vereinigen, ihre Uebelstände aber zu umgehen, wurde schliesslich die Reduktion in der Weise ausgeführt, dass zunächst eine heisse Lösung von Dibromcytisinhydrobromid mit einer berechneten Menge Silberacetats versetzt wurde, um das Hydrobromid des Dibromcytisins in das Acetat überzuführen.

---

mit demselben, von Herrn Lammers wiederholt und weiter fortgeführt worden. Die von Herrn Lammers erzielten Resultate bestätigen durchaus die früheren Beobachtungen des Herrn Dr. A. Partheil. Letzterer ermittelte folgende analytische Daten:

Monobromcytisinhydrobromid: $C^{11}H^{13}BrN^2O$, HBr + 1½ H^2O.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	7,16	7,54
Br	22,85	22,63.

Monobromcytisintartrat: $C^{11}H^{13}BrN^2O$, $C^4H^6O^6$.

	Berechnet	Gefunden
C	42,95	42,31
H	4,53	4,90
N	6,68	6,86
Br	19,09	18,62.

Monobromcytisingoldchlorid: $C^{11}H^{13}BrN^2O$, $HAuCl^4$.

	Berechnet	Gefunden
Au	32,28	32,03.

Monobromcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2H^2PtCl^6 + H^2O$.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	1,86	2,10
Pt	20,57	20,25.

E. Schmidt.

Nachdem die Reduktion beendigt war, wurde stets abfiltriert, das Filtrat mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt und letzteres alsdann abdestilliert. Die Base blieb in Form einer gelblichbraunen extraktartigen Masse zurück, die bei längerem Stehen an der Luft erhärtete. Es ist bisher nicht gelungen, sie in krystallinischem Zustande zu erhalten. In Wasser war das Reduktionsprodukt schwerer löslich als reines Cytisin, wurde von demselben aber schon in der Kälte bedeutend reichlicher aufgenommen, als solches beim Dibromcytisin der Fall ist. Eine Analyse der freien Base konnte, da sie nicht in Krystallform vorlag, nicht ausgeführt werden. Die Analyse der Salze, von denen eine Anzahl in schön krystallisierter Form leicht erhältlich ist, zeigte jedoch, dass durch die Reduktion des Dibromcytisins mittelst Zink und Essigsäure kein Cytisin regeneriert wird, wie es bei der Reduktion desselben Körpers mit Natriumamalgam und auch mit Zink und Schwefelsäure der Fall ist, sondern dass hier nur ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, also ein Monobromcytisin gebildet wird.

Monobromcytisinhydrobromid: $2(C^{11}H^{13}BrN^{2}O \cdot HBr) + 3H^{2}O$.

Dieses Salz stellte ich zunächst durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Monobromcytisin mittelst Bromwasserstoffsäure her. Aus der so erhaltenen Lösung des Salzes schieden sich, nachdem dieselbe etwas eingedampft war, beim Erkalten gelbgefärbte Krystalle aus. Später bediente ich mich zur Darstellung dieses Salzes einer Auflösung von Monobromcytisin in absolutem Alkohol, welche mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert wurde. Sofort nach der Neutralisation trat die Ausscheidung schön weisser Krystalle ein. Letztere wurden gesammelt und alsdann aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich das Salz in Form völlig farbloser Säulen, die oft verwachsen waren. Das Salz ist in Wasser wesentlich leichter löslich, als das Dibromcytisinhydrobromid. Durch die Analyse gelangte ich zu folgenden Daten:

I. 0,5026 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0376 g $H^{2}O$.

II. 0,5140 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0380 g $H^{2}O$.

III. 0,1800 g des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten 5,1 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, entsprechend 0,0408 g Br.

IV. 0,3281 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1761 g AgBr, entsprechend 0,0749 g Br.

V. 0,3281 g des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten 9,4 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, entsprechend 0,0752 g Br.

VI. 0,1892 g des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten 5,4 ccm 1/10 Normal-Silbernitratlösung, entsprechend 0,0432 g Br.

Gefunden:		Berechnet für
	I. II.	$2(C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HBr) + 3H^2O$:
H^2O	7,48% 7,39%	7,16%.

Gefunden Br (als HBr vorhandenes)				Berechnet für
III.	IV.	V.	VI.	$C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HBr$
22,66%	22,82%	22,91%	22,83%	22,85%

Monobromcytisinhydrochlorid: $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HCl + 2H^2O$.

Nach Analogie des Hydrobromids des Monobromscytisins wurde auch dieses Salz durch Neutralisation einer Lösung der Base in absolutem Alkohol erhalten. Die sich alsbald ausscheidenden weissen Krystalle wurden durch Umkrystallisation aus Wasser in Gestalt schön weisser Säulen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

I. 0,3148 g lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0316 g H^2O.

II. 0,2832 g des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten zur Titration 9,3 ccm 1/10 Normal-Silbernitratlösung, entsprechend 0,0330 g Cl.

III. 0,2832 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1325 g AgCl, entsprechend 0,0327 g Cl.

Gefunden:		Berechnet für
	I.	$C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HCl + 2H^2O$:
H^2O	10,03%	10,54%

Gefunden:		Berechnet für
II.	III.	$C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HCl$:
11,66%	11,54%	11,62%

Monobromcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6 + H^2O$.

Beim Zusatz von Platinchoridchlorwasserstoff zu einer mit Salzsäure stark angesäuerten wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Monobromcytisins schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisierte das Doppelsalz in Gestalt gelber, oft büschelförmig verwachsener Nadeln. Das Monobromcytisinplatinchlorid bleibt beim Erhitzen auf 260° noch unverändert.

0,1709 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0031 g H^2O.

0,1678 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0,0345 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^{2}O)^{2} \cdot H^{2}PtCl^{6} + H^{2}O$:
$H^{2}O$ 1,81 %	1,86 %

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^{2}O)^{2} \cdot H^{2}PtCl^{6}$:
Pt 20,56 %	20,52 %

Monobromcytisingoldchlorid: $C^{11}H^{13}BrN^{2}O \cdot HAuCl^{4}$.

Zur Darstellung des Monobromcytisingoldchlorids versetzte ich eine stark salzsaure Lösung des Monobromcytisinhydrochlorids mit Goldchloridchlorwasserstoff, wodurch ein dichter, gelber Niederschlag entstand, den ich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte. Beim Erkalten schied sich das Salz nunmehr in Gestalt orangefarbener Krystalle aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 217°. Sie enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist das Monobromcytisingoldchlorid ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

I. 0,2849 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0918 g Au.

II. 0,2551 g bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen 0,0821 g Au.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^{2}O \cdot HAuCl^{4}$:
Au	32,22 %	32,18 %	32,30 %.

Monobromcytisintartrat: $C^{11}H^{13}BrN^{2}O, C^{4}H^{6}O^{6}$.

Eine alkoholische Lösung von Monobromcytisin wurde mit Weinsäurelösung neutralisiert. Die sich alsbald ausscheidenden weissen Krystalle löste ich in heissem Wasser und liess erkalten. Auf diese Weise erhielt ich das Salz in Form grosser farbloser Tafeln. Dieselben waren in Wasser ziemlich leicht löslich.

0,2980 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,1276 g $H^{2}O$ und 0,4710 g CO^{2}.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^{2}O \cdot C^{4}H^{6}O^{6}$
C	43,08 %	42,95 %
H	4,76 %	4,53 %.

Monobromcytisinnitrat: $C^{11}H^{13}BrN^{2}O \cdot HNO^{3} + H^{2}O$.

Auch dieses Salz stellte ich durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung des Monobromcytisins mittelst Salpetersäure dar. Es schieden sich sofort weisse Krystalle aus, die ich sammelte und aus heissem Wasser umkrystallisierte. Beim Erkalten schied sich das Salz in Gestalt weisser, breiter Säulen aus. Dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser.

0,2288 g lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0116 g an Gewicht.

0,2172 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten beim Verbrennen 0,0838 g H^2O und 0,3184 g CO^2.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HNO^3 + H^2O$:
H^2O 5,07 %	5,14 %

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HNO^3$:
C 39,96 %	39,75 %
H 4,28 „	4,21 „

Monobromcytisinmethyljodid: (Jodwasserstoffsaures Monobrommethylcytisin) $C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3 \cdot HJ$. Zur Darstellung von Monobromcytisinmethyljodid übergoss ich Monobromcytisin mit überschüssigem Jodmethyl und erwärmte das Gemisch drei Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade. Beim Uebergiessen des Monobromcytisins mit Jodmethyl trat sofort eine lebhafte Reaktion und gleichzeitig Gelbfärbung ein. Nachdem später das überschüssige Jodmethyl abdestilliert war, verblieb eine dunkelgefärbte amorphe Masse, die in Wasser schwer löslich war. Es hatte sich teilweise ein Perjodid gebildet. Durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von schwefliger Säure gelang es mir, das Produkt zu lösen und zu entfärben. Beim Erkalten der eingedampften Lösung schied sich nunmehr das Monobromcytisinmethyljodid in Gestalt gelber Nadeln aus. Als ich dieselben durch Erwärmen wieder löste und dann nach Zusatz eines Tropfens einer Lösung von schwefliger Säure erkalten liess, erhielt ich das Salz in Form völlig weisser Nadeln, die zu Büscheln verwachsen waren.

Krystallwasser enthält das Monobromcytisinmethyljodid nicht.

0,1880 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1073 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3 \cdot HJ$:
J 30,85 %	30,90 %

Monobromcytisinmethylhydrochlorid: $C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3 \cdot HCl$. Um das Hydrochlorid des Monobrommethylcytisins darzustellen, digerierte ich eine wässerige Lösung des Monobromcytisinmethyljodids einige Zeit mit überschüssigem Chlorsilber. Die später von dem Chlor- und Jodsilber abfiltrierte Lösung des Monobromcytisinmethylhydrochlorids wurde etwas eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Das Salz schied sich in Form schön weisser Krystalle aus. Eine Analyse dieser Krystalle habe ich nicht ausgeführt, dieselben vielmehr sofort zur Darstellung des Gold- und Platindoppelsalzes benutzt.

Monobrommethylcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3)^2H^2PtCl^6$. Eine mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure

angesäuerte Lösung des Monobrommethylcytisinhydrochlorids versetzte ich zur Darstellung des Platindoppelsalzes mit Platinchloridchlorwasserstoff. Das Salz wurde noch aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und so in Gestalt braunroter Blättchen erhalten. Dieselben waren in Wasser ziemlich leicht löslich.

0,2190 g bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0,0436 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3)^2H^2PtCl^6$
Pt 19,90 %	19,93 %

Monobrommethylcytisingoldchlorid: $C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3 \cdot HAuCl^4$. Beim Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Monobrommethylcytisinhydrochlorids mit Goldchloridchlorwasserstoff bildet sich sofort ein dichter gelber Niederschlag. Wird derselbe gesammelt, ausgewaschen und aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, so scheidet sich das Salz in Form zarter, goldgelber Krystalle aus. In heissem Wasser sind dieselben leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Wasser. Das Monobrommethylcytisingoldchlorid enthält kein Krystallwasser.

0,1657 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0523 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}BrN^2O \cdot CH^3 \cdot HAuCl^4$:
Au 31,56 %	31,57 %

Aus den vorstehenden Versuchen geht somit hervor, dass es durch Reduktion des Dibromcytisins mittelst Zink und Essigsäure, im Einklang mit den früheren Versuchen von A. Partheil, gelingt, ein einfach bromsubstituiertes Cytisin darzustellen. Da das zweite Bromatom des Dibromcytisins auf diese Weise vollständig unangegriffen bleibt, so folgt daraus, dass die beiden Bromatome im Dibromcytisin sich in verschiedener Bindung befinden müssen.

Im Anschluss an diese Reduktionsversuche führte ich eine Anzahl von Versuchen aus, um den beiden nunmehr bekannten Bromsubstitutionsprodukten des Cytisins Brom auf andere Weise zu entziehen.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrat auf Monobromcytisin.

Bei einem Versuche, durch Einwirkung von Silbernitrat auf Dibromcytisin eine Bromabspaltung zu erzielen, hatte Partheil[1]) eine Lösung von Dibromcytisinhydrobromid zunächst mit einem Molekül Silbernitrat gekocht, von dem ausgeschiedenen Bromsilber heiss abfiltriert

[1]) Dieses Archiv 232, S. 175.

und darauf das Filtrat mit weiteren zwei Molekülen Silbernitrat anhaltend gekocht. Eine weitere Einwirkung des Silbernitrats fand hierbei jedoch nicht statt. Da hierdurch jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass das Monobromcytisin das in ihm noch enthaltene Bromatom bei der gleichen Behandlung als Bromwasserstoff abspalte, bezw. gegen Hydroxyl austausche, so unterwarf ich eine Monobromcytisinlösung der Einwirkung von Silbernitrat.

Ich löste zu diesem Zwecke Monobromcytisin in Alkohol und fügte dieser Lösung eine solche von Silbernitrat in Alkohol zu. Schon in der Kälte trat die Ausscheidung eines schwarzgrauen Niederschlages ein. Ich kochte diese Lösung noch etwa drei Stunden lang am Rückflusskühler, filtrierte alsdann von dem ausgeschiedenen Niederschlage, der sich als metallisches Silber erwies, ab und dampfte das Filtrat etwas ein. Beim Erkalten schieden sich nunmehr weissliche Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser als rein weisse Säulen erhalten wurden. Wie die Analyse derselben ergab, hatte sich unter Abspaltung von Silber jedoch nur das Nitrat des Monobromcytisins gebildet.

0,2046 g des lufttrocknen Salzes verloren im 100°-Trockenschrank 0,0109 g H^2O.

0,1937 g bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,0754 g H^2O und 0,2817 g CO^2.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HNO^3 + H^2O$:
H^2O 5,32 %	5,14 %

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HNO^3$:
H 4,28 %	4,21 %
C 39,64 %	39,75 %

Auch aus dem Monobromcytisin lässt sich also auf diesem Wege keine Bromabspaltung durch Silbernitrat erzielen.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Mono- und Dibromcytisin.

Nachdem obiger Versuch ein negatives Resultat ergeben hatte, bemühte ich mich durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge dem Monobromcytisin sein letztes Bromatom durch Abspaltung von HBr zu entziehen. Das Monobromcytisin kochte ich zu diesem Zwecke am Rückflusskühler drei Stunden lang mit zehnprozentiger alkoholischer Kalilauge, dampfte alsdann das Reaktionsprodukt bei mässiger Wärme ein, versetzte den Verdampfungsrückstand mit Wasser und schüttele hierauf

die Lösung mit Chloroform aus. Nachdem dieses abdestilliert war, löste ich die zurückgebliebene Base in salzsäurehaltigem Wasser und versetzte einen Teil dieser Lösung mit Platinchlorid, was die Ausscheidung eines mikrokrystallinischen Körpers zur Folge hatte. Dieser wurde gesammelt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Es resultierten nach dem Erkalten feine gelbe Nadeln, deren Analyse die Identität mit dem Monobromcytisinplatinchlorid darthat, dem sie auch in ihrem Aeusseren glichen.

0,2086 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0046 g H^2O.

0,2040 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,0416 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6 + H^2O$
H^2O	2,20 %	1,86 %

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6$
Pt	20,39 %	20,52 %

Ein weiterer Teil der in salzsäurehaltigem Wasser gelösten Base wurde mit Goldchlorid versetzt, was die sofortige Ausscheidung eines gelben Niederschlages zur Folge hatte, den ich sammelte und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte, wobei sich orangegelbe Krystalle ausschieden, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0,2253 g bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,0724 g Gold.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{13}BrN^2O \cdot HAuCl^4$
Au	32,13 %	32,30 %

Aus obigen Daten geht somit hervor, dass alkoholische Kalilauge auf Monobromcytisin beim Kochen nicht zersetzend einwirkt.

In gleicher Weise und in gleicher Absicht wie das Monobromcytisin behandelte ich auch das Dibromcytisin mit zehnprozentiger alkoholischer Kalilauge. Ich kochte auch hier etwa drei Stunden lang am Rückflusskühler, verjagte den grösseren Teil des Alkohols durch mässiges Erwärmen, versetzte den Rückstand mit Wasser und schüttelte die Base durch Chloroform aus. Die nach dem Abdestillieren des letzteren zurückbleibende Masse wurde zu ihrer Identifizierung teils in salzsäurehaltigem, teils in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösungen alsdann zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schieden sich beim Erkalten der letzteren Lösung die für das Dibromcystisin charakteristischen weissen undurchsichtigen Wärzchen aus.

Dieselben wurden getrocknet, zerrieben, dann fünf Wochen lang im Vakuumexsiccator aufgehoben und schliesslich der Schmelzpunkt bestimmt. Der Körper begann bei 65° zu erweichen und war bei 73° völlig geschmolzen: derselbe verhielt sich also wie normales Dibromcytisin. Zur weiteren Bestätigung stellte ich sowohl aus reinem Dibromcytisin, wie auch aus solchem, das mit alkoholischer Kalilauge behandelt war, die Nitrate dar und bestimmte den Schmelzpunkt derselben. Bei beiden Körpern trat bei 180° allmähliches Erweichen ein: bei 197° waren sie völlig geschmolzen und zersetzten sich etwas über 200° unter starkem Aufschäumen. Auch in der Art der Abscheidung und in den Löslichkeitsverhältnissen konnte bei den beiden Nitraten keine Verschiedenheit bemerkt werden.

Die Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser wurde behufs weiterer Indentifizierung mit Dibromcytisin teils mit Platinchlorid, teils mit Goldchlorid versetzt. In ersterem Falle entstand sofort ein feiner Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Analyse des so dargestellten orangeroten Salzes ergab das Folgende:

0,1401 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0249 g Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{12}Br^2N^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6$
Pt	17,77 %	17,59 %

Beim Versetzen der in salzsäurehaltigem Wasser gelösten Base mit Goldchlorid entstand ein dichter gelber Niederschlag, den ich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierte. Beim Erkalten schieden sich braunrot gefärbte Krystalle ab, deren Analyse das folgende Resultat ergab:

0,1160 g bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0332 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Br^2N^2O \cdot HAuCl^4$:
Au	28,62 %	28,59 %

Nach diesen Ergebnissen ist also unter den angewandten Versuchsbedingungen durch alkoholische Kalilauge weder auf Mono- noch auf Dibromcytisin eine Einwirkung erfolgt, da beide Verbindungen unverändert aus den betreffenden Reaktionsprodukten wieder isoliert werden konnten.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Mono- und Dibromcytisin.

In verschiedenen Fällen ist es Wallach gelungen, durch Anilineinwirkung eine Halogenabspaltung zu erzielen. Es schien daher nicht

ohne Interesse zu sein, das Verhalten des Anilins gegen die bromierten Cytisine einer Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wurde etwa 1 g Monobromcytisin in einigen Kubikcentimetern Anilin gelöst und diese Lösung eine Stunde lang im Sieden erhalten, wobei die Verflüchtigung des Anilins durch ein Steigrohr verhindert wurde. Weder während des Kochens, noch nach dem Erkalten machte sich eine wesentliche Veränderung der Lösung bemerkbar. Dieselbe wurde daher mit Wasser versetzt und alsdann das Anilin durch Durchleiten von Wasserdämpfen entfernt. Die zurückbleibende wässrige Lösung reagierte deutlich alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft und alsdann in das Platinsalz verwandelt. Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, resultierte dasselbe in Form feiner, gelber Nadeln. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,1596 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0032 g H^2O.

0,1564 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,0322 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6 + H^2O$:
H^2O 2,00 %	1,86 %

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{13}BrN^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6$:
Pt 20,58 %	20,52 %

Aus dem Monobromcytisin war demnach, da aus dem Reaktionsprodukt eine mit dem ursprünglichen Monobromsubstitutionsprodukt identische Base wieder isoliert werden konnte, eine Bromabspaltung durch Anilin nicht erfolgt. Da hierdurch die Möglichkeit einer HBr-Abspaltung aus dem Dibromcytisin jedoch nicht ausgeschlossen war, so führte ich auch mit diesem den gleichen Versuch aus, jedoch mit demselben negativen Erfolge. Aus dem Reaktionsprodukte konnte das Dibromcytisin unverändert wieder erhalten werden.

Um festzustellen, ob vielleicht eines der beiden Bromatome, deren Bindungsweise nach den bisherigen Beobachtungen eine verschiedene sein muss, im Dibromcytisin substituierend für den Wasserstoff der Imidgruppe eingetreten sei, versuchte ich es, das Methylcytisin in derselben Weise der Einwirkung von Brom auszusetzen, wie es früher beim Cytisin selbst zur Ausführung gelangte. Wenn beim Methylcytisin durch Bromeinwirkung ebenfalls ein Dibromsubstitutionsprodukt resultierte, so würde damit der Nachweis erbracht sein, dass bei der

Bromeinwirkung auf das Cytisin der Imidwasserstoff desselben unangegriffen bleibt, namentlich, wenn das durch Bromierung des Methylcytisins entstehende Produkt identisch war mit dem, welches durch Methylierung des Dibromcytisins gebildet wird.

Das Methylcytisinhydrojodid: $C^{11}H^{13}N^2O \cdot CH^3 \cdot HJ + 2H^2O$, welches bei diesem Versuche als Ausgangsmaterial diente, stellte ich in derselben Weise dar, wie es früher von Partheil (l. c.) geschehen war. Dasselbe resultierte in Gestalt schwach gelb gefärbter, meist mit einander verwachsener Nadeln, deren Analyse zu der Formel: $C^{11}H^{13}N^2O \cdot CH^3, HJ + 2H^2O$, führte.

Die wässrige Lösung dieses jodwasserstoffsauren Methylcytisins wurde hierauf behufs Gewinnung von Methylcytisin: $C^{11}H^{13}N^2O \cdot CH^3$, mittelst Kalilauge versetzt und darauf die alkalische Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms resultierte alsdann das Methylcytisin in Form einer gelblichen Masse, die allmählich krystallinisch erstarrte. Zur Bromierung löste ich dieselbe in absolutem Alkohol und fügte dieser Lösung allmählich eine abgekühlte Lösung von Brom in absolutem Alkohol, die ich im Verhältnis von einem Teil Brom zu vier Teilen Alkohol hergestellt hatte, zu. Es schied sich hierbei zunächst ein gelber Niederschlag aus, der bei weiterem Bromzusatz wieder verschwand. Als ich dann jedoch mit dem Zusetzen von Bromlösung fortfuhr, bildete sich eine rote krystallinische Ausscheidung, die in ihrem Aeusseren völlig dem Perbromid des Dibromcytisins glich, welches beim Zusatz von alkoholischer Bromlösung zu einer Lösung von Cytisin in Alkohol erhalten wird. Diesen roten Niederschlag sammelte ich durch Absaugen und wusch ihn mit absolutem Alkohol aus. Alsdann schüttelte ich ihn mit Alkohol und Wasser an und erwärmte das Gemisch auf dem Dampfbade. Es trat hierbei allmähliche Zersetzung des Perbromids ein, die sich äusserlich durch Lösung und Entfärbung desselben kennzeichnete. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich schön weisse Krystallnadeln in grosser Menge aus. Dieselben erwiesen sich als:

Dibrommethylcytisinhydrobromid: $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HBr$.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich weitere Mengen dieses Salzes. Das bromwasserstoffsaure Dibrommethylcytisin ist in heissem Wasser leicht löslich. In kaltem Wasser löst es sich dagegen nur in verhältnismässig kleiner Menge. Die sich beim Erkalten der warmen wässrigen Lösung ausscheidenden Krystallnadeln sind meist rosettenartig verwachsen. Bei 195° C. tritt allmähliches Zusammensintern ein, bei 197° bis 198° ist das Salz völlig geschmolzen.

Die Analyse des Salzes führte zu folgendem Resultat:

0,2043 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0865 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HBr$:
Br[1]) 18,01 %	18,05 %.

Zur Darstellung von Dibrommethylcytisinhydrochlorid: $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HCl$, digerierte ich eine wässrige Lösung des bromwasserstoffsauren Dibrommethylcytisins mit überschüssigem Chlorsilber. Die vom Chlor- und Bromsilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde etwas eingedampft und alsdann zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Dibrommethylcytisinhydrochlorid schied sich beim Erkalten in Form schön weisser Krystalle aus. Eine Analyse dieses Salzes habe ich nicht ausgeführt, es vielmehr direkt in das Platindoppelsalz verwandelt.

Dibrommethylcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3)^2 \cdot H^2PtCl^6$. Das Dibrommethylcytisinplatinchlorid schied sich in Gestalt gelber Krystallnadeln aus, die meistens rosettenartig gruppiert waren. Dieselben wurden gesammelt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene Salz bleibt beim Erhitzen auf 250° unverändert.

Es lieferte folgende Analysenresultate:

0,1658 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0286 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3)^2 \cdot H^2PtCl^6$:
Pt 17,24 %	17,15 %

Somit war die Existenz eines Dibrommethylcytisins nachgewiesen, in welchem der Imidwasserstoff des Cytisins nicht durch Brom ersetzt sein konnte. Es war nun noch zu konstatieren, ob man zu demselben Körper gelangt, wenn man das Dibromcytisin einer Methylierung unterwirft.

Dibromcytisinmethyljodid: $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HJ$.

Zur Darstellung dieser Verbindung übergoss ich fein zerriebenes Dibromcytisin mit überschüssigem Jodmethyl und erwärmte das Gemisch alsdann einige Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade. Beim Uebergiessen des Dibromcytisins mit dem Jodmethyl trat sofort eine Gelbfärbung ein. Als später das überschüssige Jodmethyl abdestilliert war, hinterblieb eine gelbgefärbte, amorphe Masse. Dieselbe wurde in

[1]) Als H Br vorhandenes.

heissem Wasser gelöst, diese Lösung filtriert und etwas eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Dibromcytisinmethyljodid in Form fast weisser Krystallnadeln aus. Dieselben waren in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, während sie von heissem Wasser leicht aufgenommen wurden.

Eine Jodbestimmung gelangte in der Weise zur Ausführung, dass ich 0,2070 g des bei 100° getrockneten Salzes in Wasser löste und mit Silbernitrat fällte. Es schieden sich so 0,0996 g Ag J ab.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HJ$:
J	25,99 %	25,91 %.

Methyldibromcytisinhydrobromid: $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HBr$.

Aus dem jodwasserstoffsauren Methyldibromcytisin wurde zunächst das freie Methyldibromcytisin hergestellt, indem die wässrige Lösung jenes Salzes mittelst Kalilauge alkalisch gemacht und dann mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Methyldibromcytisin wurde sofort in heissem Wasser gelöst und diese Lösung hierauf mit Bromwasserstoffsäure stark angesäuert. Aus der etwas eingedampften Lösung schieden sich beim Erkalten schön weisse, rosettenartig gruppierte Krystalle aus, die in ihrem Aeusseren sowohl, wie in ihren sonstigen Eigenschaften dem durch Bromeinwirkung aus dem Methylcytisin erhaltenen Dibrommethylcytisinhydrobromid völlig glichen. Es war in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

Bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes sinterte es bei 195° allmählich zusammen und war bei 197—198° völlig geschmolzen.

0,2732 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1165 g AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3 \cdot HBr$:
Br (als HBr)	18,11 %	18,05 %.

Durch Umsetzung einer wässrigen Lösung des Methyldibromcytisinhydrobromids mit überschüssigem Chlorsilber stellte ich hierauf eine Methyldibromcytisinhydrochloridlösung her, die ich zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwendete.

Methyldibromcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{11}Br^2N^2O \cdot CH^3)^2 \cdot H^2PtCl^6$. Das Methyldibromcytisinplatinchlorid resultierte in Form rosettenartig verwachsener Krystallnadeln. Auch dieses Salz glich in seinen Eigenschaften völlig dem korrespondierenden Salz der durch Einwirkung von Brom auf Methylcytisin erhaltenen Base, dem Dibrom-

methylcytisinplatinchlorid. — Es blieb beim Erhitzen auf 250° unverändert.

I. 0,2256 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0389 Pt.

II. 0,1547 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0265 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$(C^{11}H^{11}Br^2N^2 \cdot O\,CH^3)^2 \cdot H^2PtCl^6$:
Pt	17,24 %	17,12 %	17,15 %

Nach dem Ergebnis dieser Versuche ist also das aus Methylcytisin durch Bromeinwirkung erhaltene Dibrommethylcytisin und das durch Methylierung von Dibromcytisin erhaltene Methyldibromcytisin identisch, es kann somit bei der Bromierung des Cytisins kein Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch Brom stattfinden.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Cytisin.

Um die Einwirkung des Chlors auf Cytisin kennen zu lernen und hierdurch vielleicht reaktionsfähigere Körper zu gewinnen, die den Bromsubstitutionsprodukten entsprächen, liess ich Chlor in langsamem Strome auf eine $2^1/_2$ prozentige wässrige Cytisinlösung einwirken. Es begann sich alsbald ein amorpher, lockerer, weisser Körper auszuscheiden, dessen Menge langsam zunahm. Bis zur Beendigung der Reaktion verstrich eine verhältnismässig lange Zeit. Den so erhaltenen weissen Niederschlag saugte ich ab und wusch ihn mit Wasser aus. Eine Analyse dieses Körpers habe ich bisher nicht ausgeführt, da er sich als leicht zersetzlich erwies. Bei längerem Liegen an der Luft verwandelte derselbe sich, trotz seiner ursprünglichen Schwerlöslichkeit in Wasser, in eine braungrüne Flüssigkeit. Auch dadurch, dass ich die zerfliessende Masse in einen Exsiccator brachte, vermochte ich dem Fortschreiten dieses Vorganges keinen Einhalt zu thun. Nach längerer Zeit resultierte schliesslich eine feste, unansehnlich braungraue Masse.

Einen Teil des durch Einleiten von Chlor in Cytisinlösung erhaltenen weissen Körpers schüttelte ich, nachdem er abgesaugt und ausgewaschen war, mit Wasser an, machte die Mischung mit Kalilauge alkalisch und schüttelte alsdann mit Chloroform aus. Nachdem letzteres abdestilliert war, verblieb eine braune Masse, die ich nicht im krystallinischen Zustande erhalten konnte. Als ich sie aber mit Bromwasserstoffsäure (25 $^0/_0$) übergoss, bildete sich ein mikrokrystallinisches, orangefarbenes Pulver, das in seinem Aeusseren und in seinem Verhalten an das Perbromid des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins er-

innerte. Ich schüttelte dasselbe mit einem Gemisch aus 15 Teilen Alkohol und 10 Teilen Wasser an und erwärmte es hierauf unter häufigem Umschütteln auf dem Dampfbade, worauf unter Entfärbung baldige Lösung eintrat. Aus dieser Lösung schieden sich beim allmählichen Verdunsten weissliche Nadeln aus, die sich als bromwasserstoffsaures Dichlorcytisin erwiesen.

Bromwasserstoffsaures Dichlorcytisin: $2(C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HBr) + H^2O$. Dieses Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich, weit schwerer in kaltem. Beim allmählichen Erkalten der heissen Lösung scheidet es sich in Form zarter, weisslicher Krystallnadeln aus, die meist rosettenförmig an einander gelagert sind.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes waren folgende:

I. 0,2652 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0054 g.
II. 0,1739 g „ „ „ „ „ 0,0038 „

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$2(C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HBr) + H^2O$:
H^2O	2,03 %	2,18 %	2,57 %.

Eine Brombestimmung führte ich zunächst so aus, dass ich 0,1701 g bei 100° getrockneter Substanz in Wasser löste und alsdann der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung unterwarf, wozu 5,05 cc derselben erforderlich waren, entsprechend 0,0404 g Brom.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HBr$:
Br	23,75 %	23,52 %.

Hierauf gelangte eine Gesamthalogenbestimmung nach Carius zur Ausführung. Das Halogensilber wurde unter möglichstem Lichtabschluss auf einem gewogenen Filter gesammelt. 0,2598 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,3577 g Halogensilber. Da nach dem Resultat der voraufgehenden Analyse diese 0,2598 g trockener Substanz 0,1435 g Bromsilber liefern müssen, so verbleiben 0,2142 g als Chlorsilber, entsprechend 0,0529 g Clor.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HBr$:
Cl	20,36 %	20,88 %.

Zur weiteren Kontrolle dieser Analyse wurden 0,2614 g des erhaltenen Halogensilbers im Chlorstrom einige Zeit bis zum Schmelzen erwärmt, um so das Bromsilber in Chlorsilber überzuführen. Der Gewichtsverlust hierbei betrug 0,0246 g.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HBr$:
Cl	20,51 %	20,88 %
Br	23,24 „	23,52 „

Chlorwasserstoffsaures Dichlorcytisin: $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HCl$.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde die wässerige Lösung von bromwasserstoffsaurem Dichlorcytisin mit überschüssigem Chlor-

silber digeriert. Bei genügender Konzentration schieden sich aus dieser Lösung schön weisse, nadelförmige Krystalle aus, die schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich waren.

0,1644 g des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten 5,7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, entsprechend 0,0202 g Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HCl$:
Cl (als HCl)	12,28 %	12,01 %

Dichlorcytisinplatinchlorid: $(C^{11}H^{12}Cl^2N^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzte ich eine wässerige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Dichlorcytisin, die mit Salzsäure stark angesäuert war, mit Platinchloridchlorwasserstoff. Es entstand ein feiner, gelber Niederschlag, den ich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte. Hierdurch erhielt ich das Salz in Gestalt orangegelber, zarter, in Wasser ziemlich leicht löslicher Nadeln, die kein Krystallwasser enthielten.

0,1961 g bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen 0,0409 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{11}H^{12}Cl^2N^2O)^2 \cdot H^2PtCl^6$:
Pt	20,85 %	20,97 %

Dichlorcytisingoldchlorid: $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HAuCl^4$.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Dichlorcytisinhydrochlorid, die durch Salzsäure stark angesäuert ist, mit Goldchloridlösung resultiert sofort ein dichter Niederschlag. Wird derselbe durch Absaugen gesammelt, ausgewaschen und dann aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, so erhält man das Dichlorcytisingoldchlorid in Gestalt glänzender, roter Nadeln, die dem Chromsäureanhydrid täuschend ähnlich sind. Dieses Doppelsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich.

0,1544 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0504 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11}H^{12}Cl^2N^2O \cdot HAuCl^4$:
Au	32,64 %	32,84 %

Ueber die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Cytisin.

Um die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf das Cytisin zu erforschen und namentlich festzustellen, ob dieses Reduktionsmittel im Stande sei, den Sauerstoff aus dem Molekül des Cytisins zu eliminieren, liess ich unter Beifügung einer kleinen Menge amorphen Phosphors ca. 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen

Glasrohr bei 180—190° auf je 1 g Cytisin einwirken. Als ich nach dreistündigem Erhitzen auf genannte Temperatur das Rohr öffnete, zeigte sich ein ziemlich starker Druck. Es hatte sich ein teerartiger, zähflüssiger, eigenartig riechender rotbrauner Körper gebildet, der nur wenig an Wasser abgab. Zur Charakterisierung des Reaktionsproduktes, brachte ich dasselbe zunächst im Dampfbade zur Trockene, löste den Rückstand dann in Alkohol, entfärbte die Lösung mittelst schwefliger Säure, verdünnte mit Wasser und setzte alsdann mit Chlorsilber um. Das Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade ein, wobei sich weisse Krystallnadeln in geringer Menge abschieden. Jedoch war dieselbe zu gering, um den Körper analysieren zu können. Ich säuerte daher die Lösung mit Salzsäure stark an und versetzte dieselbe alsdann mit Platinchloridchlorwasserstoff. Nach einigem Stehen schieden sich rosettenartig gruppierte goldgelbe Krystalle ab, deren Analyse ihre Identität mit dem Monocytisinplatinchlorid ($C^{11} H^{14} N^2 O \cdot H^2 Pt Cl^6 + 2^1/_2 H^2 O$) ergab.

0,2122 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0632 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{11} H^{14} N^2 O \cdot H^2 Pt Cl^6 + 2½ H^2 O$:
Pt	29,78 %	30,17 %

Aus den Mutterlaugen des Platinsalzes wurde das Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen auf dem Dampfbade verjagt und zur Isolierung weiterer Reaktionsprodukte alsdann Goldchlorid zugesetzt, wodurch ein gelber Niederschlag entstand, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Nach dem Erkalten zeigten sich die charakteristischen, oft hakig gekrümmten Nadeln des Cytisingoldchlorids.

0,1436 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,0532 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{11} H^{14} N^2 O \cdot H Au Cl^4$:
Au 37,04 %	37,12 %

Das so dargestellte Goldsalz schmolz bei 211° C.

Nach den vorliegenden Versuchsresultaten ist somit rauchende Jodwasserstoffsäure unter den angegebenen Bedingungen nicht im Stande, eine Reduktion oder Spaltung des Cytisins zu bewirken. Das als direktes Reaktionsprodukt erhaltene rotbraune Oel dürfte demnach nur als ein Perjodid des Cytisins zu betrachten sein.

Versuch zur Erzielung einer Atomumlagerung im Cytisinmolekül.

Da es bei einigen Alkaloiden gelingt, durch längeres Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine Umlagerung derselben zu bewirken (z. B. beim Hyoscyamin und Scopolamin, sowie bei einigen Chinabasen), so erhitzte ich ca. 1 g Cytisin drei Stunden lang im Paraffinbade auf 160°. Nach dem Erkalten zeigte das Reaktionsprodukt eine braune Färbung. Einen Teil desselben versuchte ich zunächst aus absolutem

Alkohol und da dies nicht gelang, alsdann aus siedendem Ligroin umzukrystallisieren. Aus diesem schieden sich beim Erkalten schön weisse Krystalle ab, die bei 151° schmolzen. Eine wesentliche Veränderung des Schmelzpunktes war demnach nicht eingetreten.

Da immer noch die Möglichkeit vorlag, dass das Cytisin durch das Erhitzen seine optische Aktivität eingebüsst hatte, führte ich dasselbe in das Nitrat über, um das Drehungsvermögen desselben zu bestimmen. Letzteres ergab für $[\alpha]_D$ —81° 21', während für das Nitrat des naturellen Cytisins von Partheil $[\alpha]_D$ = —82° 37' gefunden wurde.

Auch das aus diesem Nitrat dargestellte Platindoppelsalz stimmte sowohl in seinem Aeusseren, als auch in seiner Zusammensetzung mit dem Monocytisinplatinchlorid: $C^{11}H^{14}N^2O . H^2PtCl^6 + 2^1/_2 H^2O$, vollständig überein.

Nach diesen Versuchsergebnissen war es also nicht gelungen, eine Veränderung des Cytisins durch längeres Erhitzen desselben auf 160° zu erreichen.

Einwirkung von Chinolin auf Cytisin. Durch Erhitzen von Gluconsäure mit Chinolin ist es Emil Fischer[1]) gelungen, dieselbe in Mannonsäure überzuführen. Emil Fischer hatte bei der Ausführung dieses Versuches die Gluconsäure 40 Minuten lang mit der doppelten Menge Chinolins im Oelbade auf 140° erhitzt.

Um zu konstatieren, ob sich beim Cytisin eine ähnliche Umlagerung erzielen liesse, löste ich 1½ g Cytisin durch Erwärmen in 3 g Chinolin und erhitzte diese Lösung alsdann ³/₄ Stunden lang auf 140°. Das Chinolin wurde hierauf durch Wasserdämpfe abdestilliert und alsdann das Drehungsvermögen der verbleibenden wässrigen Lösung, nachdem dieselbe zuvor mit Tierkohle behandelt war, ermittelt. Es zeigte sich eine starke Ablenkung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles nach links.

Um auch noch die Stärke der Ablenkung zu bestimmen, neutralisierte ich die wässerige Lösung mit Salpetersäure, dampfte etwas ein und liess erkalten. Das sich ausscheidende Nitrat wurde noch aus heissem Wasser umkrystallisiert und hierauf in zweiprozentiger wässeriger Lösung im Laurentschen Halbschattenapparat polarisiert. Es ergab sich hierbei für $[\alpha]_D$—80° 39'. Da das Nitrat des Cytisins nach Partheils Angaben unter diesen Verhältnissen für $[\alpha]_D$—82° 37' ergiebt, so war demnach auch durch das Erhitzen mit Chinolin keine Veränderung des Cytisins eingetreten.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23. S. 800.

78. Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin.

Von Dr. Hans Rumpel.

Im Anschluss an die Untersuchungen, welche ich über die Einwirkung des Bromacetophenons: $CH^2Br - CO - C^6H^5$, auf Trimethylamin, Dimethylamin und Methylamin ausführte[1]), aus welchen hervorgeht, dass dieses Bromid in einer ähnlichen Weise reagiert, wie die Halogen-Alkyle, schien es nicht ohne Interesse zu sein, zu konstatieren, ob auch die Alkaloide sich in entsprechender Weise mit dem Bromacetophenon verbinden.

Bromacetophenon: $CH^2Br - CO - C^6H^5$.

W. Staedel und F. Kleinschmidt[2]) bereiteten das Bromacetophenon, indem sie zu einer Lösung von Acetophenon: $CH^3 - CO - C^6H^5$, in Schwefelkohlenstoff tropfenweise Brom in berechneter Menge zufliessen liessen. Es resultierte hierbei stets ein etwas gefärbtes Reaktionsprodukt, und zwar umsomehr, je weniger Sorge getragen wurde, den gebildeten Bromwasserstoff rasch zu entfernen. Um dies zu bewirken, leiteten diese Forscher einen raschen Strom trockenen Kohlensaureanhydrids durch die Schwefelkohlenstofflösung.

Bei den Versuchen, nach diesen Angaben Bromacetophenon in grösserer Menge darzustellen, gewann es den Anschein, als ob auch der Schwefelkohlenstoff die Reinheit des resultierenden Reaktionsproduktes beeinträchtigte. Ich habe daher die Darstellungsweise dieses Bromids in folgender Weise vereinfacht. Je 20 g Acetophenon (Hypnon) wurden in einem weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben mit 100 g Wasser übergossen und alsdann 27 g Brom allmählich zugefügt. Sobald alles Brom eingetragen war, erhitzte ich die Mischung auf dem Wasserbade, wodurch eine heftige Einwirkung stattfand. War die Reaktion beendet, so goss ich das gelb gefärbte Wasser schnell ab und wusch das Einwirkungsprodukt mit neuem Wasser so lange nach, bis keine Färbung mehr zu beobachten war. Das hierauf in eine Schale gegossene Reaktionsprodukt erstarrte nach einigen Augenblicken zu einer schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen zwischen Thontellern direkt ein rein weisses, bei 50° C. schmelzendes Produkt lieferte.

---

1) Inauguraldissertation Marburg 1896.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1880, 837.

Strychninacetophenonbromid:
$C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^6H^5 - CO - CH^2Br + H^2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischte ich eine erwärmte Lösung von Strychnin in Chloroform mit einer äquivalenten, ebenfalls in Chloroform gelösten Menge Bromacetophenon. Schon nach einstündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden. Letztere wurden abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise resultierte die neue Verbindung in kleinen, nadelförmigen, farblosen Krystallen, die erst bei 245—250° C. unter Braunfärbung zu schmelzen begannen. Diese Krystalle erwiesen sich als schwer löslich in Alkohol und in Chloroform, als unlöslich in Aether. Kochendes Wasser löste dieselben ziemlich leicht. In seinen Reaktionen stellte sich die neue Verbindung vollständig dem Strychnin zur Seite, nur mit dem Unterschiede, dass konzentrierte Schwefelsäure, infolge einer Abspaltung von Brom eine orangerote Färbung hervorrief.

Bei 100° C. verlor diese Verbindung nur wenig an Gewicht; erst bei 150° C. gab dieselbe 1 Mol. H^2O ab. Bei längerem Erhitzen auf 160° C. trat allmählich Zersetzung ein. Das entwässerte Präparat nahm an der Luft rasch wieder Wasser auf.

0,5783 g Substanz verloren bei 150° C. 0,0188 g an Gewicht.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^6H^5 - CO - CH^2Br + H^2O$:
H^2O	3,25 %	3,27 %

I. 0,4800 g lufttrockener Substanz erforderten 8,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

II. 0,2998 g lieferten 0,1004 g Bromsilber.

III. 0,2722 g ergaben nach der Dumas'schen Methode 12,4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 742 mm und einer Temperatur von 18,6° C.

IV. 0,2298 g lieferten 0,5354 g CO^2 und 0,1160 g H^2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C^{21}H^{22}N^2O^2$-C^6H^5-CO-$CH^2Br + H^2O$:
Br.	14,66 %	14,25 %	—	—	14,52 %
N.	—	—	5,11 %	—	5,08 „
H.	—	—	—	5,61 %	5,63 „
C.	—	—	—	63,55 „	63,16 „

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass unter obigen Bedingungen eine Addition von Strychnin und Bromacetophenon erfolgt, und dabei ein Strychnin-Acetophenonbromid von der Zusammensetzung $C^{21}H^{22}N^2O^2$-C^6H^5-CO-$CH^2Br + H^2O$. gebildet war.

Strychninacetophenonchlorid:
$C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot C^6H^5$-CO-$CH^2Cl + H^2O$.

Ein Teil obigen Bromids wurde durch Digerieren mit überschüssigem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt. Das-

selbe war in Wasser viel leichter löslich, als die Bromverbindung. Infolgedessen schieden sich erst beim Eindampfen auf ein kleines Volumen Krystalle ab, und zwar in Form kleiner, runder Knöpfchen.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz lag bei 232 bis 233°: gleichzeitig trat Bräunung auf. Diese Verbindung ist ebenfalls in Alkohol und Chloroform löslich, und in Aether unlöslich.

0,5946 g des Chlorids wurden bis zum konstanten Gewichte getrocknet bei 120°. Dieselben nahmen 0,0210 g ab.

Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$-C^6H^5-CO-$CH^2Cl + H^2O$:
3,53% H^2O	3,55% H^2O

I. Zur massanalytischen Chlorbestimmung wurden 0,3366 g wasserfreier Substanz verwendet. Dieselben erforderten 6,93 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Silberlösung zur Titration.

II. Auf gewichtsanalytischem Wege wurden in derselben Menge 0,0956 g AgCl = 0,0236502 g Cl ermittelt.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$C^{21}H^{22}N^2O^2C^6H^5$-CO-CH^2Cl:
Cl.	7,31%	7,02%	7,27%

Aus einem Teile dieses Chlorids wurde ein Goldsalz dargestellt. Der erhaltene amorphe Niederschlag lieferte beim Umkrystallisieren nur schlecht ausgebildete, kleine Krystalle, deshalb wurde der direkt ausgefällte Niederschlag zur Analyse benutzt. Das amorphe und das umkrystallisierte Salz schmolzen bei 190—193° C. unter Gasentwicklung.

0,2293 g hinterliessen nach dem Glühen 0,0565 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C^{21}H^{22}N^2O^2$-C^6H^5-CO-$CH^2Cl + AuCl^3$:
24,64% Au	24,83% Au.

Eine andere Menge des Strychnin-Acetophenonchlorids wurde in das Platinsalz verwandelt. Da sich dasselbe beim Umkrystallisieren ähnlich wie das Golddoppelsalz verhielt, wurde ebenfalls der amorphe Niederschlag zur Analyse verwendet. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 220—222° C.; hierbei trat Gasentwicklung und Schwärzung ein;

In 0,1771 g wurden 0,0261 g Pt ermittelt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{21}H^{22}N^2O^2$-C^6H^5-CO-$CH^2Cl)^2 + PtCl^4$:
14,74% Pt.	14,81% Pt.

Da es verhältnismässig leicht gelungen war, aus dem Trimethyl-Acetophenylammoniumchlorid durch Behandlung mit Hydroxylamin ein Oxim darzustellen, wurde auch ein Versuch ausgeführt, aus dem Additionsprodukte des Strychnins mit Acetophenonchlorid ein Ketoxim zu erhalten. Die bezüglichen Versuche haben jedoch bisher zu greifbaren Resultaten nicht geführt. Dieselben sollen gelegentlich wiederholt werden.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER



PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 6.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1897.

Ausgegeben den 17. August 1897.

INHALT.

Seite

K. Thaeter, Beiträge zur forensischen Chemie und Wertbestimmung scharfwirkender Drogen 401
H. Kiliani, Zur Digitalisfrage 425
van Ledden-Hulsebosch, Die mikroskopische Untersuchung der Exkremente 429
E. Schmidt, Notiz über einige Schwefelharnstoffe 435
W. Schacht, Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff 441
W. v. d. Slooten, Ueber einige Abkömmlinge des Theobromins 469

Eingegangene Beiträge.

H. Pommerehne, Ueber die Oxydationsprodukte des Aethyltheobromins.

K. Gorter, Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria (zweite Mitteilung).

E. Schmidt, Ueber das Salicin.

H. L. Visser und L. van Wabern, Ueber die Halogensubstitutionsprodukte des Salicins und seiner Spaltungsprodukte.

(Geschlossen den 11. VIII. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Mitteilungen
aus dem pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

Beiträge zur forensischen Chemie und Wertbestimmung scharf wirkender Drogen.

Von K. Thaeter.

(Eingegangen den 30. 6. 1897.)

I. Quantitativer und qualitativer Nachweis des Santonins in den Blütenköpfchen von *Artemisia maritima.*

Die fabrikmässige Darstellung des Santonins aus den Blüten von *Artemisia maritima* gründet sich im wesentlichen auf folgendes Verfahren:

Das Santonin wird durch Kochen der Blüten mit verdünnter Kalkmilch als in Wasser und Weingeist leicht lösliches Kalksalz in Lösung gebracht und dieses letztere dann wieder durch Salzsäure in freies Santonin und Calciumchlorid zersetzt. Durch Entfärbung dieser Lösung mittelst Tierkohle und wiederholtes Umkrytallisieren wird das Santonin gereinigt. Dieser scheinbar einfache Prozess wird jedoch durch sehr lästig wirkende Harze und Farbstoffe dermafsen erschwert, dass es nach den bisher aufgestellten Methoden nicht gelingt, ohne Verlust farbloses Santonin zu erhalten.

Flückiger und Ehlinger[1]) hatten eine Methode ausgearbeitet, welche quantitativ vollkommen reines Santonin liefern soll und sich im allgemeinen auf die fabrikmässige Darstellung stützt.

Nach derselben werden die zerstossenen Blüten mit frisch gelöschtem Kalke, Wasser und Weingeist ausgekocht, die Flüssigkeit abgepresst und das Auskochen, ohne erneuten Zusatz von Kalk, noch zweimal wiederholt. Hierauf wird der Alkohol von den vereinigten Extraktionsflüssigkeiten abdestilliert, in die auf ein Drittel des Volumens eingeengte Flüssigkeit ein Strom von Kohlensäure eingeleitet, dann filtriert und das erhaltene Filtrat mit Tierkohle zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 % Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat das Santonin durch Krystallisation gewonnen. Diese

1) Archiv d. Pharmazie 1886, Band 24, Heft 1.

Methode besitzt immerhin noch grosse Nachteile und darf auf Grund verschiedener Versuche nicht als „vollkommen quantitativ“ bezeichnet werden.

Ganz abgesehen von der ziemlich umständlichen, dreimaligen Auskochung der Blüten, wodurch eine vollkommene Erschöpfung derselben doch nicht erzielt wird — denn P. Schmidt[1]) giebt an, dass durch fünfmalige Wiederholung dieser Prozedur ein noch höherer Prozentgehalt an Santonin erreicht werden kann — so entstehen bei dieser Methode noch weitere Verluste von Santonin. — Nach der Vorschrift soll die Extraktionsflüssigkeit durch Abdestillieren des Alkohols von diesem ziemlich befreit werden; es bleibt also fast nur eine wässrige Lösung von Calciumsantonat und der Harzseifen zurück, in welche dann Kohlensäure eingeleitet werden soll. Dadurch wird das Calciumsantonat zersetzt in unlösliches Calciumkarbonat und freies Santonin, welch letzteres in Lösung bleiben soll. Wie nun durch Versuch festgestellt worden ist, so bleiben in kaltem 25 % Alkohol nur 0,075 % Santonin gelöst, während in kaltem Wasser, wie bekannt, Santonin etwa 1 : 5000 löslich ist. Hier in diesem Falle ist es nach den feststehenden Thatsachen doch sehr wahrscheinlich, dass Santonin bei seiner leichten Krystallisationsfähigkeit mit ausgeschieden wird und dann auf dem Filter zurückbleibt, wodurch also ein Verlust an Santonin eintreten muss.

Ausserdem hat man gar keine Kontrolle erstens, ob die Kohlensäure wirklich ausreichend ist zur vollkommenen Zersetzung des Calciumsantonats und zweitens, wann die Zersetzung vollendet ist; denn der grösste Teil des ausgeschiedenen Calciumkarbonates geht als Bicarbonat wieder in Lösung, wodurch jedoch eine Rückbildung von Calciumsantonat nicht ausgeschlossen ist.

Ein weiterer Verlust an Santonin entsteht hauptsächlich beim Eindampfen der Santoninlösung mit Tierkohle. Es werden dadurch allerdings viele der Farbstoffe aufgenommen, doch auch Santonin wird in ganz beträchtlichen Mengen durch Tierkohle gebunden. Verschiedene, in dieser Richtung mit reinem Santonin angestellte Versuche ergaben einen Verlust von 20—30 % Santonin. Die Anwendung von Tierkohle muss daher zur Entfärbung der Flüssigkeit ganz entschieden verworfen werden, weil dadurch viel zu hohe Verluste entstehen.

Wird die Methode genau nach Vorschrift ausgeführt, so ist die zuletzt erhaltene Flüssigkeit, also selbst bei Anwendung von Tierkohle, noch tiefdunkelbraun gefärbt. Aus dieser durch Auskrystallisieren reines, farbloses Santonin zu erhalten, ist aber unmöglich, da dasselbe noch durch anhaftende, mit ausgeschiedene Harze und Farbstoffe sehr

---

[1]) Ebenda.

stark gefärbt ist. Es müsste also erst durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt werden, wodurch aber von neuem Verluste zu verzeichnen wären.

Der angeblich erhaltene Prozentgehalt der *Flores cinae* an Santonin ist immerhin noch ziemlich hoch; doch dürfte man eine Erklärung hierfür darin finden, dass das nach dieser Methode isolierte Santonin noch nicht vollkommen rein ist und daher das Gewicht desselben durch die anhaftenden Verunreinigungen bedeutend erhöht wird.

Es ist hiermit also bewiesen worden, dass diese Methode noch verschiedene Mängel besitzt und nicht zur vollkommen quantitativen Abscheidung von reinem Santonin aus den Blüten von *Artemisia maritima* führt.

Ausser dieser Methode von Flückiger wurde schon früher von Dragendorff[1] eine andere in Vorschlag gebracht, bei welcher statt Kalkmilch verdünnte Natronlauge zur Auskochung der Blütenköpfchen anzuwenden wäre. — Doch ist das Natriumhydroxyd eine zu starke Basis und verseift daher viel zu viel der Harze, welche dann bei der Filtration und im weiteren Verlauf der Methode ungeheuer störend wirken. Bereits Flückiger hatte diese Methode fallen lassen. Die Hauptschwierigkeit der vollständigen Trennung des Santonins von den Harzen beruht darauf, dass immer beide Teile gleiches Verhalten zeigen, während nämlich Santonin als schwache Säure mit Basen Salze bildet, werden auch die Harzsäuren verseift; durch Säuren werden dann das Santoninsalz sowohl, als die Harzseifen wieder gleichzeitig zersetzt, so dass es bis jetzt noch nicht gelungen war, ein Mittel zu finden, welches entweder nur die Harze bindet und Santonin frei lässt, oder umgekehrt.

Um vor allem aber eine vollkommene Extraktion der *Flores cinae* zu bewirken, musste in erster Linie die umständliche Auskochung derselben mit Kalkmilch, Weingeist und Wasser fallen gelassen werden. Es wurde daher an die direkte Extraktion der Blüten mittelst eines leichten Lösungsmittels von Santonin gedacht. In Betracht kamen hier hauptsächlich Chloroform, Aether und Aceton; denn in Chloroform ist Santonin im Verhältnis 1 : 4, in Aether 1 : 70, in Aceton 1 : 10 löslich. — Alle drei Lösungsmittel eigneten sich infolge ihres niedrigen Siedepunktes ausgezeichnet zur Extraktion der Blüten im Soxhletapparat. Es wurden also je 30 g kontundierte Blüten mit Chloroform, Aether, resp. Aceton der Extraktion 18 Stunden lang unterworfen. Bereits nach 12 Stunden waren die ablaufenden Flüssigkeiten nur noch sehr schwach grün gefärbt, nach 18 Stunden jedoch vollkommen farblos, ein Zeichen also, dass die Blüten in dieser Zeit

---

[1]) s. Dragendorff: qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen 1882, S. 148.

gänzlich erschöpft waren. Es wurden nun die erhaltenen Auszüge bez. deren Verdampfungsrückstände bezüglich ihrer Beschaffenheit und weiteren Verwendbarkeit zur Isolierung des Santonins näher untersucht.

1. Der Chloroformauszug besass zähe Konsistenz und braungrüne Farbe. Es waren nur solche Harze in Lösung gegangen, welche schwierig verseift werden konnten und in verdünntem 50 % Alkohol schwer, zum Teil sogar unlöslich waren.
2. Aehnlich verhielt sich der Aetherauszug. Konsistenz desselben ziemlich fest. Farbe dunkelgrün. Die extrahierten Harze waren ebenfalls schwer verseifbar und grösstenteils unlöslich in 50 % Alkohol. Bei der Extraktion wurde beobachtet, dass sich sehr bald im Extraktionskolben ein Kranz schöner Santoninkrystalle absetzte, woraus ersichtlich, dass trotz der verhältnismässig schweren Löslichkeit des Santonins in Aether durch diesen eine vollständige Erschöpfung der Blüten leicht herbeigeführt werden kann.
3. Weniger günstig waren die Resultate, welche bei der Extraktion der Blüten mittelst Aceton erzielt wurden. Der Auszug war von ziemlich weicher Konsistenz, besass dunkelbraune Farbe; die Harze und Farbstoffe waren schon grösstenteils in Wasser, vollständig in 50 % Alkohol löslich; ferner war die Quantität derselben fast doppelt so gross als bei der Extraktion mit Aether oder Chloroform.

Es ergab sich also der Aether wohl als das geeignetste Extraktionsmittel. Wenn auch die Beschaffenheit des Chloroform- und Aetherauszuges ziemlich die gleiche war, so musste doch der Aether dem Chloroform vorgezogen werden, denn bei dem 18 stündigen Erwärmen dürfte eine Zersetzung des letzteren, welche eventuell störend wirken könnte, nicht ausgeschlossen sein, während bei Anwendung von Aether eine solche unmöglich wäre.

Somit wurde von nun an immer mit dem Aetherextrakt als Ausgangsmaterial operiert. — Es bestand dann noch die Aufgabe, ein Mittel zu finden, welches geeignet wäre, in diesem Gemische die Harze und Farbstoffe vom Santonin zu trennen.

Ziemlich naheliegend war, die Harze durch irgend ein Bleisalz zu fällen. Anwendung fanden sowohl neutrales und basisches Bleiacetat, als auch frisch gefälltes Bleihydroxyd, um dadurch Verseifung der Harze herbeizuführen. Allein keine der drei Behandlungsmethoden führte zur vollständigen Trennung. Zum Schlusse wirkten bei der Krystallisation des Santonins immer noch Harz- und Farbstoffabscheidungen störend, doch nicht in so hohem Grade, wie bei der Methode von Flückiger. Nebenbei musste allerdings auch Santonin

verlust bei Anwendung des Bleiverfahrens konstatiert werden, herbeigeführt durch die Bildung des sehr schwer löslichen Bleisalzes des Santonins, welches seinerseits sehr viel Lösungsmittel für sich in Anspruch nehmen würde, wodurch andererseits wieder viel mehr Farbstoffe und Harze mit in Lösung gebracht würden. Es musste also dieser Versuch fallen gelassen werden, da er an Ausbeute und Reinheit des Santonins keine besseren Resultate lieferte, als die Methode von Flückiger.

Als ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Bindung der Farbstoffe hatte sich frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd bewiesen. Auf Grund dieser Eigenschaft wurde eine Methode ausgearbeitet, welche ganz vorzügliche Resultate lieferte, sowohl was Reinheit des Santonins, als auch die Ausbeute desselben anbelangt. Anwendung fand eine 33 % Aluminiumacetatlösung, wie sie als *Liquor alumini acetici* offizinell ist. Aluminiumacetat zerfällt, wie bekannt, beim Kochen seiner Lösung in Aluminiumhydroxyd und freie Essigsäure; dieses ist der wesentliche Moment, welcher bei der gleich zu beschreibenden Methode so ausgezeichnete Dienste leistete.

Das *im statu nascendi* gefällte Aluminiumhyhroxyd bindet sofort Farbstoffe, während die freie Essigsäure die Aufgabe hat, das in Lösung befindliche Calciumsantonat zu zersetzen in freies Santonin und Calciumacetat.

Der Verlauf der Methode war also folgender:

Die grob gepulverten *Flores cinae* wurden mit Aether im Soxhletschen Extraktionsapparat 12—18 Stunden ausgezogen. Der nach Verdampfung des Aethers erhaltene Rückstand wurde dann mit der entsprechenden Menge frisch bereiteter Kalkmilch etwa eine Stunde lang gekocht, wodurch einerseits das vorhandene Santonin in das bereits in Wasser lösliche Calciumsalz übergeführt, andererseits ein Teil der Harze verseift wurde, während der grösste Teil derselben ungelöst und unverseift blieb. Der Kalkbrei wurde dann zweimal mit hinreichenden Mengen Wassers ausgekocht und heiss filtriert. Das erhaltene, nur dunkelgelb gefärbte Filtrat wurde hierauf mit Aluminiumacetatlösung versetzt, einmal zum Aufkochen gebracht und dann auf dem Wasserbade stark konzentriert, wodurch also einerseits die Bindung der Harze und Farbstoffe an das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd, und andererseits die Zersetzung des Calciumsantonats durch die freie Essigsäure in Santonin und Calciumacetat bewirkt wurde. Um nun die überschüssige Essigsäure in der schon ziemlich konzentrierten Flüssigkeit zu binden, wurde ein Ueberschuss von Magnesiumoxyd zugesetzt und zu einem gleichmässigen Brei durchgearbeitet, dieser hierauf zur Trockne eingedampft und bei 105° C. 2—3 Stunden scharf ausgetrocknet.

Durch den Zusatz von Magnesiumoxyd zu der konzentrierten Flüssigkeit war eine Salzbildung desselben mit Santonin nicht zu befürchten, da durch Versuche festgestellt worden war, dass selbst beim Kochen von Magnesiumoxyd mit Santonin in reichlichen Mengen Wasser nur äusserst schwierig eine Salzbildung zu stande kam. In diesem Falle diente der Zusatz von Magnesiumoxyd ausserdem noch dazu, die Masse etwas voluminöser zu machen.

Die gepulverte, staubtrockene Masse wurde dann im Soxhlet-Apparat mit wasser- und säurefreiem Aether der Extraktion unterworfen. Nach 4—5 Stunden war dieselbe vollendet und nach der Verdampfung des Aethers blieb nur durch geringe Spuren von Verunreinigungen gelblich gefärbtes Santonin im Kolben zurück. Bei der Lichtempfindlichkeit des Santonins war es notwendig, den Extraktionskolben durch gelbes Papier vor dem Tageslicht zu schützen.

Bei dieser Darstellungsmethode des Santonins sind besonders folgende Punkte zu berücksichtigen: Das ätherische Extrakt der Blüten muss mindestens eine Stunde lang mit verdünnter Kalkmilch im Ueberschuss gekocht werden, denn die Salzbildung des Santonins geht nur verhältnismässig schwierig vor sich.

Ferner muss die Neutralisation mit Magnesiumoxyd unbedingt vorgenommen werden, da selbst beim scharfen Trocknen der Masse Essigsäure von derselben zurückgehalten wird, die dann bei der Extraktion Farbstoffe mit sich reisst. — Auch muss besondere Aufmerksamkeit auf das Trocknen der Masse nach der Neutralisation verwendet werden: nur staubtrockenes Pulver soll zur Extraktion kommen. Spuren von Feuchtigkeit bewirken Färbung des ausgezogenen Santonins.

Die Verwendung von wasser- und säurefreien Aethers zur letzten Extraktion ist unbedingt notwendig, da durch wasser- oder säurehaltigen Aether Lösung von Farbstoffen bewirkt wird.

Wird also genau nach der oben angeführten Methode verfahren, so kann das Resultat stets ein sehr befriedigendes genannt werden. Die Methode hat ferner den Vorzug, dass sie äusserst angenehm und leicht mit den einfachsten Mitteln ohne grossen Kostenaufwand ausführbar ist und dürfte somit auch zur Verwendung bei den Arbeiten im Grossen gelangen.

Drei verschiedene Sorten der *Flores cinae* lieferten nach dieser Methode:

Sorte A. = 2,26 % Santonin
Sorte B. = 2,43 % „
Sorte C. = 2,78 % „

Erst in letzter Zeit ist von H. Thoms[1]) die Kippenberger'sche Methode[2]) zur quantitativen Bestimmung von Santonin empfohlen worden. Wenn auch dieselbe hier in diesem Falle bei der Isolierung des Santonins aus den Blüten von *Artemisia maritima* nicht in Anwendung kommen kann, so muss sie doch auf Grund dieser Mitteilung hier besprochen werden. — Hauptzweck der Methode von Kippenberger ist die Trennung der Fäulnisalkaloide von den natürlich vorkommenden Alkaloiden herbeizuführen, was durch zweitägige Digestion bei 30—40° C. der zu untersuchenden Masse mittelst reichlich tanninhaltigen Glyzerins bewirkt wird, wobei die Alkaloide in Lösung gehen, während die Fäulnisprodukte ungelöst bleiben. Dies ist der wesentliche Teil der Methode. Die folgende Ausschüttelung des die Alkaloide in Lösung haltenden Tannin-Glyzerins mit Chloroform kommt erst in zweiter Linie in Betracht und kann das Chloroform eventuell durch andere Lösungsmittel ersetzt werden. Nun ist von H. Thoms diese Methode auch auf Santonin ausgedehnt und als „sehr brauchbare Resultate liefernde" bezeichnet worden, ohne jedoch den ersten Teil der Methode näher zu berücksichtigen.

Wie bereits oben erwähnt wurde, müsste es die erste Aufgabe sein, aus irgend einem Objekte, z. B. Speiseresten, Leichenteilen etc., das Santonin durch reichlich tanninhaltiges Glyzerin in Lösung zu bringen. Bei der schweren Löslichkeit und der hohen Krystallisationsfähigkeit des Santonins ist es anzunehmen, dass dasselbe in jenen Objekten auch als krystallinisches Santonin zugegen sein muss. Dieses mit Tannin-Glyzerin in Lösung zu bringen, ist, wie durch Versuch festgestellt wurde, jedoch bei einer Temperatur von 40° C. sehr schwer. — Es wurden z. B. 0,5 g Santonin mit 80 g Glyzerin, welches 5 g Tannin gelöst enthielt, 2 Tage lang bei 40° C. digeriert. Nach Verlauf dieser Zeit und beim Einhalten der vorgeschriebenen Temperatur war jedoch nur sehr wenig Santonin in Lösung gegangen. Erst beim längeren Erhitzen auf 100° löste sich allmählich alles Santonin auf, doch beim Erkalten schied sich dasselbe grösstenteils krystallinisch wieder aus. Hieraus war zu ersehen, dass bei einer Temperatur von 40° C., — denn höhere Temperatur darf bei einer Untersuchung, wo es sich darum handelt, neben anderen Alkaloiden Santonin nachzuweisen, wegen einer eventuellen Zersetzung nicht angewendet werden — gar nicht die Rede sein kann von einer vollkommenen Löslichkeit des Santonins in tanninhaltigem Glyzerin. — Aus diesem Grunde dürfte wohl das Santonin in der Reihe der Giftstoffe, welche nach der Methode

---

1) Bericht d. Deutsch. Pharmazeut. Gesellschaft. VI. Jahrg. Heft 8.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 294—346.

von Kippenberger quantitativ isoliert werden können, keine Aufnahme finden. Hat man es allerdings mit irgend einer zu untersuchenden Flüssigkeit zu thun, in welcher sich das Santonin bereits in Lösung befindet, so fällt der erste Teil der Kippenberger'schen Methode an und für sich schon weg und es kann gleich zur Ausschüttelung der angesäuerten Flüssigkeit mit Chloroform geschritten werden. Infolge der leichten Löslichkeit des Santonins in Chloroform darf dann auf vollständige Extraktion desselben gerechnet werden. In solchen Fällen kann also die zweite Abteilung der Kippenberger'schen Methode, nämlich das Chloroformausschüttelungsverfahren, wie H. Thoms mit Recht angiebt, bei Santonin mit gutem Erfolge in Anwendung kommen.

Veranlasst durch die Arbeit von Thoms wurde das Verhalten des Santonins gegen Tannin näher untersucht. Auffälligerweise wurde Santonin durch Tannin in wässeriger Lösung gefällt.

Alkoholische Santoninlösung dagegen wurde nicht gefällt, erst bei Verdünnung derselben mit Wasser fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen, ferner auf Zusatz von überschüssigem Tannin leicht wieder auflöste.

Auf dieses Verhalten sich stützend wurde ein Versuch gemacht, das Santonin aus den Blüten zu isolieren, doch ergab er kein befriedigendes Resultat.

Qualitativer Nachweis von Santonin.

Alle bis jetzt in Vorschlag gebrachten Santoninreaktionen haben den Nachteil, entweder nicht scharf genug oder nur unregelmässig einzutreten. In der Litteratur finden sich zahlreiche Kritiken über die aufgestellten Reaktionen, ohne jedoch viel bessere, neue Vorschläge zu bringen. Auch hier darf in Kürze an die verschiedenen, in Vorschlag gebrachten Reaktionen zur Charakterisierung des Santonins erinnert werden.

Die zweite, deutsche Pharmakopoe gab folgende Identitätsreaktion an: 5 Teile Santonin mit 4 Teilen Natriumkarbonat, 60 Teilen Weingeist und 20 Teilen Wasser gekocht, nimmt die Flüssigkeit abwechselnd eine rote und gelbe Farbe an. Diese Reaktion ist so wenig charakteristisch und vor allem nicht empfindlich genug, um sich eine dauernde Anwendung sichern zu können.

In der dritten Pharmakopoe fand die Lindo'sche Reaktion Aufnahme, wonach Santonin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung eine violette Färbung giebt. — Auch hier macht sich der Nachteil fühlbar, dass die Violettfärbung nicht regelmässig auftritt; auch sind bereits von verschiedenen

Seiten Vorschläge zur Verbesserung dieser immerhin ganz brauchbaren Reaktion gemacht worden.

Nach genauen Untersuchungen wurde gefunden, dass die Violettfärbung meist nur dann auftritt, wenn der Eisenchloridzusatz nur sehr gering ist und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wird. Ausserdem dürfte zur Beobachtung der Farbenerscheinung die Reaktion zweckmässiger in einem flachen Porzellanschälchen als im Reagenzglas, wo sich der Farbenumschlag weniger scharf dem Auge kund giebt, ausgeführt werden. Trotzdem kann, selbst wenn nach dieser Vorschrift verfahren wird, die Reaktion nicht als sehr empfindlich bezeichnet werden.

Die Identitätsreaktion der zweiten Pharmakopoe hat bereits längst eine bessere Modifikation erhalten, indem statt Natriumkarbonatlösung alkolische Kalilauge verwendet wird. Hier tritt beim Erwärmen schön rote Färbung auf, die aber bald in Gelb übergeht und dann erblasst. Diese Färbung und auch die Zeitdauer derselben kann bedeutend erhöht werden, wenn man folgendermafsen vorgeht:

Santonin wird in einem trockenen Reagenzglase vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so dass gerade nur Sublimation ohne Zersetzung desselben eingetreten ist, und hierauf sofort nach der nötigen Abkühlung alkoholische Kalilauge 1 : 10 zugesetzt. Es löst sich das Sublimationsprodukt sogleich mit intensiv roter Farbe und bleibt die auftretende Färbung über eine Stunde unverändert bestehen, ehe sie verblasst. Auf diese Weise kann eine deutliche Erkennung von Santonin erzielt werden, da diese Farbenerscheinung mit 1—2 Kryställchen Santonin noch scharf hervortritt; auch trifft diese Reaktion stets ein, weshalb sie der Identitätsreaktion der dritten Pharmakopoe vorgezogen werden dürfte.

Von Neumann[1]) wurde der Vorschlag gemacht, Santonin 1 bis 2 Tage dem Sonnenlicht auszusetzen und dann alkoholische Kalilauge zuzufügen; doch kommt man mit obiger Modifikation schneller zum Ziele.

Eine weitere Santoninreaktion ist aufgestellt worden von Czumpelitz[2]), welcher Santoninlösung mit Chlorzinklösung auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfen lässt; doch ist die hierbei auftretende blauviolette Färbung ziemlich undeutlich und kann daher diese Reaktion zum exakten Nachweis von Santonin wenig empfohlen werden.

Eine neue Santoninreaktion wurde gefunden, welche auf sehr empfindlichen und charakteristischen Farbenerscheinungen beruht und ein sehr brauchbares Resultat zum Nachweis liefern kann. Es ist dies

1) Jahresbericht d. Pharmazie 1884, S. 1165.

2) Chemisch. Zentralblatt, Jahrg. 1881, S. 710.

eine Reaktion des Santonins mit Furfurol und konzentrierter Schwefelsäure. Anwendung findet alkoholische Santonin- und 2% alkoholische Furfurollösung, wozu käufliches Furfurol, welches durch Oxydation meist braungefärbt ist, durch fraktionierte Destillation zuerst gereinigt wurde, so dass also nur farbloses Furfurol zur Anwendung kam.

Die Reaktion wird auf folgende Weise ausgeführt: 2—3 Tropfen der alkoholischen Santoninlösung werden am besten im flachen Porzellanschälchen mit 1—2 Tropfen der Furfurollösung gemischt und dann etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade tritt nach dem Verdunsten des Alkohols eine prachtvoll purpurrote Färbung auf, welche alsbald folgenden Farbenumschlag erfährt. Zuerst geht die purpurrote Farbe über in karmoisinrot, dann folgt blauviolett und tiefdunkelblau, bis zuletzt schwarze Fällung entsteht. Alle Farbennüancen sind hellleuchtend und selbst bei zweistündigem, fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade anhaltend, ohne an Kraft zu verlieren und ehe die schwarze Fällung eintritt. Erwärmt man dagegen die Mischung auf dem Wasserbade nur bis zur auftretenden Purpurrotfärbung und lässt dann abkühlen, so geht der oben angegebene Farbenumschlag nur äussert langsam vor sich; sogar nach Verlauf eines Tages ist noch deutliche Blaufärbung zu beobachten. Hier muss bemerkt werden, dass Furfurollösung, allein mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, zuerst eine blassrosa Färbung hervorbringt, die aber bald in ein missfarbiges Braun umschlägt. Diese Missfärbung wird aber durch die leuchtenden Farben, welche Santonin mit Furfurol erzeugt, vollkommen verdeckt. Man darf sich also durch eine derartige, undeutliche Färbung nicht irreführen lassen und daraufhin auf die Gegenwart von Santonin schliessen. Ist letzteres wirklich vorhanden, so tritt selbst bei Spuren deutliche und leuchtende Farbenerscheinung auf, denn die Empfindlichkeit ist ungemein gross, so dass noch 0,0001 g Santonin deutlich diese Färbung giebt. Weiter sollte jedoch die Reaktion nicht ausgedehnt werden, da bei Anwendung geringerer Mengen die leuchtende Farbe nicht mehr intensiv genug auftritt, um die Missfärbung zu übertreffen.

Hält man die oben angegebene Reihenfolge bei der Mischung der Agentien nicht ein, sondern fügt zuerst konzentrierte Schwefelsäure zur Santoninlösung und dann zuletzt die Furfurollösung, so muss, um das Auftreten der Färbung zu erhalten, etwas mehr der letzteren, ungefähr 6 Tropfen, angewendet werden, jedenfalls weil sich bei der durch das Mischen der spirituösen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure erzeugten Wärme die geringe Menge Furfurol verflüchtigt, ehe eine Verbindung mit dem Santonin stattfinden kann. Doch hat die zuletzt angeführte Reihenfolge den Vorzug, dass durch die konzentrierte

Schwefelsäure eventuell die Beimischung eines fremden Körpers durch das Auftreten einer Färbung, Bräunung oder Verkohlung kund gegeben würde, während Sontonin mit Schwefelsäure farblos bleiben muss, durch welche Eigenschaft es sich von sehr vielen Körpern unterscheidet.

Auch muss hier, wie schon oben erwähnt wurde, wiederholt darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Reaktion nur im flachen Porzellanschälchen ausgeführt werden soll: denn nur dann ist das Auftreten und der Uebergang der Färbungen deutlich wahrnehmbar, während sich diese im Reagenzglase sehr der Beobachtung entziehen. —

Im Anschluss an diese Reaktion muss die Furfurolreaktion im allgemeinen etwas ausführlicher besprochen werden, um derselben in diesem Falle den thatsächlichen Wert zu sichern, da bekanntlich Furfurolfärbungen bei Gegenwart von Säure vielfach schon erwähnt worden sind. —

Zuerst hat v. Udranszky[1]) zahlreiche Substanzen untersucht, welche mit Furfurol bei Gegenwart von Säuren Farbstoffe bilden. Nach ihm hat sich die Furfurolreaktion immer mehr eingebürgert und wurde dieselbe noch auf viele, von diesem nicht untersuchte Körper ausgedehnt.

v. Udranszky führt seine Reaktion folgendermassen aus: Er lässt die zu untersuchende Substanz in Alkohol oder Wasser lösen resp. suspendieren, nachher einen Tropfen 0.5% Furfurolwassers zusetzen und schliesslich konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig unter die Flüssigkeit schichten und zwar unter Kühlung, so dass wenigstens die Temperatur 50° C. nicht übersteigt. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten treten dann mehr oder weniger deutliche Farbenerscheinungen auf. Eine grosse Zahl von Körpern, sowohl der Fett- wie Benzolreihe angehörend, zeigen bei der angegebenen Behandlungsweise in der Kälte Farbenerscheinungen, die vom lichten Rosa bis dunkel Blauviolett spielen. Doch bei nur geringer Erwärmung werden dieselben fast ausnahmslos nussfarben und allmählich durch stärkere Einwirkung der Schwefelsäure schmutzigbraun.

Beim näheren Studium der in genannter Arbeit aufgestellten Tabelle derjenigen Körper, welche die Furfurolreaktion zeigen, gewinnt man sofort den Eindruck, dass durch diese Reaktion keine genaue Unterscheidung der einzelnen Stoffe ermöglicht wird, da die meisten derselben nur zu wenig Unterschied der Farbennüancen zeigen. Ferner bemerkt Verfasser selbst, dass bei der vorsichtigsten und stets gleichen Ausführung der Reaktion bei ein und demselben Körper oft verschiedene Färbungen auftreten, wodurch also der Nachweis eines speziellen Körpers noch bedeutend erhöht wird.

---

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie XII. p. 4 und 5.

Nur ganz wenige der dort angeführten Verbindungen zeichnen sich durch besonders hervorragende Färbungen aus und ertragen die sogenannte Feuerprobe, indem sie auch beim Erwärmen die leuchtende Kraft der Farben beibehalten, während die übrigen dieselbe einbüssen und der Missfärbung die Oberhand lassen. Es wurden daher nun alle diejenigen in der Tabelle aufgeführten Körper der Kontrolle unterworfen, betreffs ihres Verhaltens gegen Furfurol und konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme, welche bereits in der Kälte Färbungen hervorbringen, die v. Udranszky mit den Prädikaten „lebhaft, prachtvoll etc." bezeichnet hat. Von all diesen bewährten sich nur α- und β-Naphtol, Veratrin; während auffälligerweise selbst Phenol, Anilin etc., das in der Kälte ziemlich grosse Färbungsvermögen bei Anwendung von Wärme vollständig verloren, indem auch bei diesen die Missfärbung auftrat.

Es wurden nun weitere Versuche angestellt mit einer Reihe von Körpern, die den Klassen der Alkaloide, Glykoside, sog. Bitterstoffe etc. angehören und deren Verhalten gegen Furfurol und konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme näher studiert. — Das Verfahren war genau dasselbe, wie hier oben bei Santonin angegeben wurde. — Zur Untersuchung gelangten: Agaricin, Aconitin, Apomorphin, Alantoin, Atropin, Asparagin, Amygdalin, Berberin, Betain, Bryodin, Brucin, Cantharidin, Cetrarin, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Colchicin, Conchinin, Codein, Cocain, Digitalin, Digitalein, Digitoxin, Ecgonin, Frangulin, Koussin, Kairin, Meconin, Morphin, Meconsäure, Narcein, Papaverin, Phlorrhicin, Physostigmin, Pilocarpin, Picrotoxin, Piperin, Salicin, Saligenin, Saponin, Solanin, Strychnin, Thebain, Umbelliferon, Veratrin. —

Fast ausnahmslos zeigten diese Substanzen undeutliche Farbenerscheinungen, welche sehr bald verschwanden. Durch charakteristisches Verhalten zeichneten sich nur aus: Picrotoxin, Piperin und Veratrin.

In Wegfall kommen natürlich auch diese Körper, welche bereits durch Schwefelsäure allein charakteristische Färbungen zeigen, welche durch die Gegenwart von Furfurol nicht verändert werden, wo also der die Farbe erzeugende Teil die Schwefelsäure und nicht das Furfurol ist. Es ist daher sehr notwendig, dass stets vor der Ausführung der Furfurolreaktion das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure geprüft werden muss. — Ferner muss hier bemerkt werden, dass alle diejenigen Farbenerscheinungen, welche nicht vollkommen deutlich, klar und längere Zeit anhaltend auftraten, hier keine Berücksichtigung fanden. — Wenn auch z. B. Digitalin und Digitalein vorübergehend grüne Färbungen zeigten, andere dagegen verschiedene Nüancen von Violett, so sind diese Erscheinungen doch nicht eigenartig und charak-

teristisch genug, um auf Grund dieser die Anwesenheit der betreffenden Körper konstatieren zu können.

Es kommen hier also nur in Betracht:

α-Naphtol, β-Naphtol, Veratrin, Picrotoxin, Piperin und Santonin. Werden diese nach der hier gegebenen Vorschrift behandelt, zeigen sie folgendes Verhalten:

α-Naphtol: zuerst carmoisinrot, dann violett. Letztere Färbung ist anhaltend selbst beim 1stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade.

β-Naphtol: zuerst orange und dann kirschrot.

Veratrin: anfangs verschiedene Färbungen, wie grün, rot, blau, dann in violett übergehend; bei fortgesetztem Erwärmen etwa nach $^1/_2$ Stunde braunwerdend. — Mit Schwefelsäure allein zuerst gelb, dann rasch in carmoisinrote Färbung übergehend, beim Erwärmen bald braunwerdend. —

Picrotoxin: schön violette Färbung, lange andauernd.

Piperin: sofort schön hellgrün, dann allmählich übergehend in meergrün, blaugrün und zuletzt indigoblau. Die prachtvoll leuchtenden Farben sind lange beständig und äusserst charakteristisch. Schwefelsäure allein erzeugt schön rotgelbe Färbung, die beim Erwärmen bald braun wird.

Santonin: zuerst purpurrot, carmoisinrot, blauviolett und allmählich tief dunkelblau, zuletzt schwarze Fällung. Schwefelsäure allein keine Färbung.

Man sieht also aus dieser Tabelle, dass die Farbenfolge bei den einzelnen Körpern eine sehr verschiedene ist, so dass zu einer Verwechslung dieser, unter sich, absolut keine Veranlassung gegeben ist. Sollte die Entscheidung dennoch zweifelhaft werden, so geben das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, ferner die physikalischen Eigenschaften den ausschlagenden Entscheid.

Eine Aenderung der Farbenerscheinungen, wie sie v. Udranszky bei der Ausführung seiner Reaktion oft bei ein und demselben Körper beobachtete, konnte bei dieser Reaktion niemals wahrgenommen werden; stets trat die nämliche charakteristische Farbenfolge mit der gleichen Intensität auf.

Bisher war die Furfurolreaktion bekannt von α- und β-Naphtol, denn von Neumann und Wender[1]) wurde sie auf Veratrin angewendet. Neu sind jedoch die Erscheinungen, welche Picrotoxin, Santonin und

[1]) Pharm. Zentralh. 1893, S. 601.

Piperin zeigen. Letzteres nimmt hier eine ganz besondere Stellung ein, da wohl keiner der untersuchten Körper auch nur im Entferntesten eine derartige, prachtvoll leuchtende grüne bis blaue Färbung aufweist. Es wird also die Furfurolreaktion als äusserst charakteristisch zum Nachweis von Piperin empfohlen. Für Santonin ist durch die hier ausführlich besprochenen Erörterungen ebenfalls die Furfurolreaktion als charakteristisch erwiesen worden und kann sie vollkommen zur Identifizierung derselben genügen.

Auf Grund all dieser Versuche kann daher die Furfurolreaktion nach der Modifikation von v. Udranszky als Identitätsreaktion einzelner Körper keine Anwendung finden, während sie in der hier aufgestellten Form zuverlässige Resultate liefern kann. Damit soll jedoch noch nicht behauptet werden, dass die Reihe der mit Furfurol Farbstoff liefernden Körper mit den wenigen hier angeführten abgeschlossen sei. Im Gegenteil könnte vielleicht in manchen Fällen diese Reaktion zur Identifizierung noch gute Dienste leisten. —

II. Ueber die Glukoside der Wurzel von Helleborus niger: Helleborein und Helleborin.

Von Husemann und Marmé[1]) wurde der chemische Charakter der physiologisch-wirksamen Bestandteile der Wurzeln von *Helleborus niger* und *Helleborus viridis* näher untersucht und aus den Wurzeln beider Helleborusarten je zwei Glukoside, bezeichnet mit den Namen Helleborein und Helleborin, isoliert.

Festgestellt wurde ferner, dass der Gehalt an Helleborein in der schwarzen Niesswurzel ein viel grösserer ist, als in der grünen, während im Gegenteil das Helleborin in letzterer zwar immerhin sparsam, doch reichlicher auftritt als in der schwarzen Niesswurzel, wo sich nur Spuren desselben vorfinden.

Was nun die Isolierung der beiden Glukoside betrifft, so benutzten sie als Ausgangsmaterial einesteils die wässerige Auskochung der Wurzel zur Darstellung von Helleborein und andererseits den weingeistigen Auszug, um das Helleborin zu gewinnen. Helleborein löst sich nämlich, wie festgestellt wurde, leicht in Wasser und Weigeist jedoch ist es vollkommen unlöslich in Aether, während das Helleborin

1) Annalen d. Chemie u. Pharmazie 135, S. 55—65.

unlöslich ist in Wasser, löslich dagegen in Weingeist und Aether. In Wasser soll letzteres auch löslich sein bei Gegenwart von Helleborein, worauf Husemann und Marmé ihr Darstellungsverfahren begründen. Darnach soll der weingeistige Auszug der Wurzel durch Destillation vom Weingeist befreit, dann der bleibende Rückstand, der die beiden Glukoside enthält, wiederholt mit beträchtlichen Mengen kochenden Wassers ausgeschüttelt und die wässerigen Flüssigkeiten nach Entfernung des aufschwimmenden fetten Oeles eingedampft werden. — Bei starker Konzentration und beim Erkalten soll sich dann das Helleborin in kleinen Krystalldrusen abscheiden, welche gesammelt und durch öfteres Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist gereinigt werden, bis blendend weisses Helleborin resultiert. —

Die Darstellung von Helleborein beruht nach ihnen in Kurzem auf folgendem Verfahren:

Der wässerige Auszug der Wurzel wird mit basischem Bleiacetat gefällt, das überschüssige Bleiacetat mit schwefelsaurem Natrium entfernt und im konzentrierten Filtrat das Helleborein durch Gerbsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird hierauf mit Weingeist zu einem Brei angerieben und mit geschlemmter Bleiglätte auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Zersetzung des gerbsauren Niederschlages mit Bleiglätte soll solange wiederholt werden, bis im Filtrat einer weingeistigen Auskochungsprobe durch Eisenchlorid keine Gerbsäure mehr nachgewiesen werden kann. Dann wird die trockene Masse mit Weingeist ausgekocht und aus der stark konzentrierten weingeistigen Lösung das Helleborein mit Aether gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen durch Aether wird es gereinigt. Aus konzentrierter, weingeistiger Lösung soll es dann in durchsichtigen, erbsengrossen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen auskrystallisieren.

Diese beiden Darstellungsweisen von Husemann und Marmé ergaben nach verschiedenen Vorversuchen wenig erfreuliche Resultate, sowohl was Ausbeute und vor allem was die Reinheit der Körper anbelangt. Besonders die Methode zur Isolierung des Helleborins führte zu gar keinem Ziele, denn weil dieses Glukosid nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, so muss auch ein beträchtliches Quantum von Wurzeln in Arbeit genommen werden, welches aber beim vollständigen Auskochen und Ausschütteln dermassen mit Farbstoffen und Harzen etc. gesättigte Lösungen liefert, aus denen beim Konzentrieren eine Auskrystallisierung des Glukosides fast nicht zu erzielen sein dürfte.

Die Darstellung des Helleboreins dagegen konnte im allgemeinen nach der gegebenen Vorschrift ausgeführt werden. Ueber die einzelnen Abänderungen wird weiter unten berichtet werden. —

Um aber vor allem eine exakte Trennung der beiden in den Wurzeln vorhandenen Glukoside Helleborein und Helleborin zu bewirken, wurde das verschiedene Verhalten der beiden gegen Lösungsmittel in Anwendung gebracht. Wie bereits oben bemerkt wurde, ist Helleborein in Wasser sehr leicht, in Aether dagegen unlöslich; Helleborin verhält sich dagegen gerade umgekehrt, indem es in Aether löslich ist, in Wasser jedoch nicht. Wird daher die zerkleinerte Wurzel direkt zuerst mit Aether vollkommen extrahiert, so geht man sicher, dass im ätherischen Extrakt neben Fetten, Harzen und Farbstoffen nur das Helleborin enthalten ist, während das Helleborein aus der mit Aether extrahierten Wurzel dann durch Auskochen mit Wasser gewonnen werden kann.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der beiden Glukoside wurde die Wurzel von *Helleborus niger* in Anwendung gebracht, welche in ausgezeichneter, frisch gesammelter Qualität zur Verarbeitung gelangte. Aetherischer Extrakt wurde ungefähr 5% der angewandten Wurzel erhalten und etwa 30% wässeriger Extrakt, welche dann ihrerseits zur Darstellung der Glukoside weiter verarbeitet wurden.

Da das Helleborein wohl das wichtigere der beiden Glukoside ist, so soll auch hier dessen Darstellung und chemisches Verhalten in erster Linie behandelt werden.

A. Helleborein.

Das nach oben angegebener Methode erhaltene wässerige Extrakt, welches zähflüssige Konsistenz und schön rotbraune Farbe besass, wurde in der Wärme mit Weingeist behandelt. (Auf 500 g Extrakt trafen ungefähr $2^1/_2$ l Weingeist.) Nur etwa 50% der Extraktivstoffe gingen mit dem Helleborein in Lösung, während die andere Hälfte als zähe, klebrige Masse ungelöst zurückblieb. Die trübe, abgegossene Flüssigkeit wurde zur Klärung einen Tag beiseite gestellt und dann filtriert. Auf diese Weise konnte bereits eine ganz bedeutende Reinigung erzielt werden. Das klare Filtrat wurde dann durch Destillation vom Weingeist befreit, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und die wässerige, klare Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages wurde das überschüssige Bleiacetat durch schwefelsaures Natrium als unlösliches Bleisulfat entfernt; dem nun erhaltenen Filtrate wurde, ohne es vorher zu konzentrieren, solange Gerbsäurelösung zugefügt, als noch ein Niederschlag entstand. Ueberschuss von Gerbsäure war zu vermeiden, weil darin der Niederschlag wieder löslich war. Im Verlaufe der Untersuchungen hatte sich auch ergeben, dass verdünnte Lösungen viel reichlicher gefällt wurden als konzentrierte. Der Tanninniederschlag setzte sich über Nacht als plastische Masse zu Boden, wovon dann leicht die

darüber stehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Auf dem Wasserbade erwärmt, mischte sich derselbe leicht mit Alkohol. Diese Mischung wurde hierauf mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Bleihydroxyd im Ueberschuss versetzt und längere Zeit unter öfterem Umrühren auf Wasserbadwärme erhalten. Zur Zersetzung des Tanninniederschlages in Bleitannat und freies Helleborein hatte sich Bleihydroxyd als ausgezeichnetes Mittel bewährt, während die nach Angabe von Husemann und Marmé hierzu in Anwendung zu bringende Bleiglätte jedoch nach gewonnenen Erfahrungen nicht ausgereicht hatte. Nachdem die Umsetzung vollständig verlaufen war, nachgewiesen durch die Eisenchloridreaktion auf Tannin, wurde die Masse mit Alkohol ausgekocht und filtriert. Das Filtrat wurde ziemlich konzentriert und dann nach dem Erkalten in eine reichliche Menge Aether (auf 50 ccm konzentrierte Lösung ungefähr 1 *l* Aether) in langsamem Strahle unter fortwährendem Umrühren eingegossen. Das Helleborein schied sich nebst einigen Verunreinigungen zuerst in weissen Flocken ab, ballte sich aber dann rasch zu einer gelben Masse zusammen, die sich an der Wandung des Gefässes ansetzte. Nach der Klärung wurde die ätherische Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag in absolutem Alkohol aufgelöst. Diese Lösung, ziemlich konzentriert, wurde dann nochmals in eine reichliche Quantität Aether eingetragen, wobei Abscheidung weisser Flocken von Helleborein, welche sich nicht mehr zusammenballten, erfolgte. Diese wurden sofort auf bereitstehendem Filter gesammelt und nach Absaugung des Aethers wieder in absolutem Alkohol gelöst, welche Lösung dann, auf dem Wasserbade soweit konzentriert, dass sie sich beim Erkalten trübte, über Nacht eine Krystallkruste von Helleborein am Boden des Gefässes absetzte. Die überstehende gelbe Lösung wurde dann abgegossen, das Gefäss sofort unter die Luftpumpe gebracht und dort vollständig ausgetrocknet.

Nur auf diese Weise gelang es, Krystalle von Helleborein zu gewinnen. Aus gewöhnlicher 96% weingeistigen Lösung konnte Helleborein nicht krystallinisch erhalten werden, da diese immer nur zu einer durchsichtigen, amorphen, gelben sehr hygroskopischen Masse eintrocknete, ohne vorherige Abscheidung von Krystallen.

Die erhaltenen Krystalle stellten Konglomerate feiner Nädelchen dar, liessen sich leicht zu einem gelblich weissen Pulver zerreiben, welches sich aber keineswegs so sehr hygroskopisch zeigte, wie nach Angabe von Husemann und Marmé. Solange allerdings das Helleborein nicht krystallinisch erhalten werden konnte, war diese unangenehme Eigenschaft stets zu beobachten, denn die erstarrte glasige Masse zog beim Zerreiben sofort wieder Feuchtigkeit an und machte das Pulvern fast unmöglich. Es dürfte also die allzugrosse hygroskopische

Eigenschaft als Ursache der unvollkommenen Reinheit des Helleboreins angenommen werden. Im Uebrigen zeigte das erhaltene Glukosid dieselben physikalischen Eigenschaften, wie nach Angabe von Husemann und Marmé, was auch zur Beibehaltung des Namens Helleborein für diesen Körper berechtigt.

Was jedoch die chemische Zusammensetzung und die Spaltung des Helleboreins durch Säuren betrifft, so wurden vollkommen abweichende Resultate ermittelt, welche in Kürze hier angeführt werden sollen.

Husemann und Marmé stellten den Glukosidcharakter des Helleboreins fest und fanden, dass es beim Behandeln mit verdünnten Säuren ziemlich leicht in Zucker und einen blauen Spaltungskörper, den sie mit dem Namen Helleboretin bezeichneten, zerlegt würde.

Ihre Elementaranalysen für Helleborein ergaben die Mittelwerte: 52,27 % C und 7,09 % H, woraus sich die Formel $C_{26}H_{44}O_{15}$ für Helleborein berechnete.

Für den blauen Spaltungskörper wurden durch die Elementaranalyse folgende Werte erhalten:

Im Mittel 71,20 % C und 8,49 % H woraus sich die Formel $C_{14}H_{20}O_{3}$ für Helleboretin berechnete.

Die Spaltungsverhältnisse wurden festgestellt durch die quantitative Bestimmung sowohl des abgespaltenen Helleboretins, als auch des gebildeten Zuckers. Die Menge des erhaltenen Helleboretins betrug 40,00 %, die des Zuckers 59,85 % des in Anwendung gebrachten Helleboreins. Alle diese Werte berechtigten vollkommen zur Annahme, dass das Helleborein glatt nach folgender Gleichung gespalten werde:

$$C_{26}H_{44}O_{15} = C_{14}H_{20}O_{3} + 2\,C_{6}H_{12}O_{6},$$

denn die hieraus berechneten, theoretischen Mengen von 39,60 % Helleboretin und 60,40 % Zucker stimmten mit den gefundenen Werten sehr gut überein. Doch schon die Art und Weise der quantitativen Bestimmung des Zuckers lässt einigen Zweifel aufkommen für die Richtigkeit dieser Resultate; ferner lieferten die vorgenommenen Untersuchungen mit dem nach obiger Methode dargestellten Helleborein Ergebnisse, welche mit dem von Husemann und Marmé Gefundenen absolut nicht in Einklang zu bringen waren.

Bereits die Elementaranalysen sowohl des Helleboreins, wie auch des Spaltungskörpers Helleboretin ergaben andere prozentische Zusammensetzungen; Helleborein, 3 Stunden bei 105° getrocknet, ferner mit aller Vorsicht behandelt, um es vor Anziehung von Feuchtigkeit zu schützen, und zur Verbrennung gebracht, ergab folgende Werte:

I. 0,4666 g Helleborein gaben: 0,9592 g CO_2 = 56,06 % C
und 0,3170 g H_2O = 7,54 „ H.

II. 0,4532 g Helleborein gaben: 0,9346 g CO_2 = 56,24 „ C
und 0,2975 g H_2O = 7,29 „ H.

Hieraus berechnet sich für Helleborein die Formel $C_{37}H_{56}O_{18}$, welche nach der Theorie 56,34 % C, 7,10 % H, 36,54 % O enthält. —

Das durch Einwirkung von 5 % Salzsäure auf Helleborein dargestellte Helleboretin, bei 105° scharf getrocknet, ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

I. 0,3880 g Helleboretin gaben: 0,9626 g CO_2 = 67,67 % C.
und 0,3000 g H_2O = 8,59 „ H.

II. 0,3742 g Helleboretin gaben: 0,9242 g CO_2 = 67,36 „ C.
und 0,2934 g H_2O = 8,74 „ H.

Hieraus berechnet sich für Helleboretin die Formel $C_{19}H_{30}O_5$, welche nach der Theorie 67,45 % C, 8,87 % H und 23,69 % O enthält. —

Nach der Auffindung dieser abweichenden Resultate wurde die Spaltung des Helleboreins unter besonderer Rücksichtsnahme der quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Helleboretins und des gebildeten Zuckers näher untersucht. Bevor jedoch dies unternommen werden konnte, musste erst die Zuckerart näher charakterisiert werden, denn das Auftreten von Reduktionserscheinung beim Kochen mit Fehlingscher Lösung berechtigte noch nicht zur Annahme, dass Glukose gebildet wurde. Das im gegebenen Falle thatsächlich Glukose und zwar Dextrose entstanden war, konnte durch die Schmelzpunktsbestimmung des Osazons und das Drehungsvermögen des Zucker konstatiert werden.

Behufs Darstellung des Osazons wurde folgendermafsen verfahren: Das Filtrat von Helleboretin wurde nach der Neutralisation mit Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Zuckerlösung mit Tierkohle entfärbt. — Hierauf wurde der Alkohol abgedampft und der zurückbleibende Zucker in wenig Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von Phenylhydrazin und Natriumacetat gefügt. — Auf dem Wasserbade 20 Minuten erwärmt, schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln eines Osazons ab, welche durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt wurden. — Die erhaltenen, zitronengelben Krystalle dienten dann zur Bestimmung des Schmelzpunktes, der genau bei 204° C. lag, wodurch also der Beweis geliefert war, dass Dextrose die betreffende Zuckerart war. Ferner durch Feststellung des Drehungsvermögens der Zuckerlösung wurde Dextrose nachgewiesen. —

Nun erst konnte an die quantitative Bestimmung der Glukose gegangen werden. — Hauptbedingung hierzu war, zu ermitteln, welche Säure am geeignetsten wäre zur vollkommenen Spaltung des Helleboreins. Als vorzüglich bewährte sich 5% Salzsäure, während sich 5% Schwefelsäure als weniger brauchbar erwiesen hatte, indem bei Anwendung derselben die Spaltung bedeutend langsamer vor sich ging; ferner wäre eine Zersetzung des gebildeten Zucker durch Kochen mit Schwefelsäure viel eher zu befürchten, als durch Salzsäure, wodurch natürlich zu grosse Fehlerquellen bei der Zuckerbestimmung entstehen würden.

Durch verschiedene nebeneinander angestellte Versuche wurde auch die Zeitdauer näher bestimmt, in welcher die Spaltung vollkommen stattgefunden hatte.

1. Versuch: Die Lösung von Helleborein in 100 ccm 5% Salzsäure wurde in einem Kolben in siedendes Wasserbad eingestellt. Zuerst trat rötlichviolette Färbung der Lösung auf; nach Verlauf von 5 Minuten bereits erfolgte die Ausscheidung von blauem Helleboretin. Nach 20 Minuten wurde filtriert, das Filtrat mit Kalilauge neutralisiert und dann genau auf 100 ccm eingedampft.

25 ccm dieser Lösung wurden zur Zuckerbestimmung nach Allihn benutzt.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Erwärmen im Wasserbade auf $^3/_4$ Stunden verlängert, beim dritten Versuch sogar auf $1^1/_2$ Stunden.

Der 1. Versuch	ergab	39,92 %	Zucker	des angewendeten	Helleboreins
„ 2. „	„	41,73 „	„	„ „	„
„ 3. „	„	42,67 „	„	„ „	„

Also eine successive Steigerung des gebildeten Zucker war hiermit konstatiert.

Nach dieser Versuchsreihe wurde eine Lösung von Helleborein in 5% Salzsäure eine Stunde lang im schwachen Kochen erhalten unter zeitweiliger Ersetzung des verdampfenden Wassers und dann, wie oben angegeben, weiter behandelt. — Erst hierdurch wurde vollkommene Spaltung des Helleboreins erreicht, denn das hierbei erhaltene Filtrat gab beim weiteren Aufkochen weder Blaufällung noch Trübung. Das Ergebnis war 44,25% Zucker, ein Beweis, dass die Wasserbadwärme bei Anwendung von 5% Salzsäure nicht ausreichend war zur vollständigen Zerlegung. Die hierauf vorgenommene quantitative Bestimmung des abgespaltenen Helleboretins ergab 41,95%.

Diese beiden Werte 44,25% Zucker und 41,95% Helleboretin berechtigten aber nach Feststellung der Molekularformeln für Helleborein und Helleboretin zur Annahme, dass aus einem Molekül des ersteren ein Molekül Helleboretin und 2 Moleküle Zucker abgespalten wurden, denn die hiernach berechneten Mengen von 45,68% Zucker

und 42,89 % Helleboretin stimmten mit den durch die Analyse ermittelten Zahlen ziemlich überein. Die etwas grössere Differenz bei der quantitativen Zuckerbestimmung würde jedoch sehr leicht eine Erklärung darin finden, dass bei einstündigem Kochen mit 5 % Salzsäure leicht eine teilweise Zersetzung der Glukose in Laevulinsäure stattgefunden haben kann.

Es war nun leicht ersichtlich, dass nach den gefundenen Resultaten eine glatte Spaltung des Glukosides in Helleboretin und Glukose nicht eingetreten war. Es blieb ja noch ein Rest von 6 C Atomen, 2 H Atomen und 1 O Atom übrig. Ziemlich nahe lag nun die Vermutung, dass nebenbei eventuell flüchtige Körper bei der Zerlegung entstehen könnten. Um aber deren Bildung festzustellen, wurde die Spaltung des Helleboreins mit 5 % Schwefelsäure vorgenommen und sofort nach Eintritt der blauen Fällung von Helleboretin mit Wasserdampf abdestilliert. Vom ersten Tropfen an zeigte das Destillat saure Reaktion. Nebenbei trat im weiteren Verlauf der Destillation der Geruch nach Furfurol auf, zu erklären durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die entstandene Glukose. Das saure Destillat wurde dann behufs Darstellung des Baryumsalzes mit verdünntem Barytwasser unter Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïnlösung genau neutralisiert, in einer Platinschale zur Trockene eingedampft und das erhaltene Baryumsalz bei 105° C. 3 Stunden lang getrocknet. Die Analyse dieses Salzes ergab 53,25 % Baryum. Dieser hohe Wert entspricht aber fast genau derjenigen der Essigsäure, deren Baryumsalz 53,72 % Baryum enthalten würde. Es blieb nun nur noch übrig auch den qualitativen Nachweis der Essigsäure zu liefern, was jedoch leicht mittelst der Essigester- und der Kakodyl-Reaktion gelang. Ein weiterer Beweis für die Gegenwart von Essigsäure gab die Salzlösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung, wobei das Auftreten von Rotfärbung und beim Kochen Fällung von Ferrihydroxyd konstatiert werden konnte.

Damit dürfte also der sichere Nachweis der Bildung von Essigsäure erbracht und somit auch eine Erklärung des oben angegebenen Restes gefunden sein. Diese aber mit den ermittelten Werten von Helleborein, Helleboretin und Glukose in Einklang zu bringen, musste, da doch höchst wahrscheinlich der Zerfall des Glukosides in molekularem Verhältnis stattfindet, angenommen werden, dass die Spaltung unter gleichzeitiger Addition von 5 Molekülen Wasser vor sich gehen würde, wonach also folgende Formel für die Spaltung des Helleboreins aufgestellt und nach den angeführten Beweisgründen als richtig erkannt werden konnte:

$$C_{37}H_{56}O_{18} + 5\,H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_2H_4O_2.$$

Es könnte nur noch der Einwand gemacht werden, dass die bei der Spaltung von Helleborein auftretende Essigsäure erst in zweiter Linie durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das entstandene Helleboretin gebildet würde, also gar nicht mit der eigentlichen Spaltung in Zusammenhang stände. Es hatte sich aber durch den Versuch gezeigt, dass das Helleboretin sich gegen verdünnte Schwefelsäure vollkommen intakt verhielt, also auch die Essigsäure nicht dem Helleboretin seine Entstehung zu verdanken hatte. Es war also damit bewiesen, dass Essigsäure direkt bei der Spaltung des Glukosides entstanden sein musste.

Zur weiteren Orientierung, ob Helleboretin der aromatischen oder der Fettreihe angehöre, wurde die Kalischmelze vorgenommen. Sie lieferte neben Ameisensäure — nachgewiesen durch starke Reduktion von alkalischer Silberlösung, Quecksilberoxydul und Oxydsalzen — einen in Alkohol und Aether löslichen Körper, der jedoch mit Eisenchlorid keinerlei Färbung hervorbrachte.

Oxydation des Helleboretins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein saures Destillat, welches mit Kalilauge neutralisiert beim Eindampfen zur Trockne ein Salz lieferte, welches ebenfalls starke Reduktion zeigte und bei der Esterifizierung einen rumartigen Ester lieferte, Beweise, dass neben Ameisensäure wahrscheinlich noch höhere Säuren wie Butter oder Valeriansäure gebildet wurden. Der Rückstand stellte einen weissen, in Wasser und Säuren nicht, in Alkohol dagegen löslichen Körper dar, der ebenfalls mit Eisenchlorid ungefärbt blieb. Man dürfte vielleicht aus diesem Verhalten schliessen, dass das Helleboretin der Fettreihe angehöre.

Ein sehr auffälliges Verhalten zeigte das Helleboretin gegen konzentrierte Salpetersäure. Es löste sich darin mit intensiv violetter Farbe, welche Lösung in Wasser gegossen, ein ziemlich ausgiebiges Färbungsvermögen besass. Erst nach längerer Zeit schieden sich aus der wässerigen Lösung violette Flocken aus.

Merkwürdigerweise entstand bei der Behandlung des Glukosides selbst sowohl mit verdünnter, wie konzentrierter Salpetersäure weder die Bildung von Helleboretin, noch das Auftreten der violetten Färbung: jedenfalls war hier die Oxydation bereits eine tiefgreifendere.

Dieses charakteristische Verhalten des Helleboretins kann nun zum qualitativen Nachweis desselben, resp. des Helleboreins dienen. Ist in einer Lösung Helleborein vorhanden, so muss eine Probe derselben beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure zuerst blaues Helleboretin liefern, welches sich dann mit intensiv violetter Farbe in konzentrierter Salpetersäure lösen muss, ein Beweis, dass Helleborein zugegen war.

Weitere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden.

B. Helleborin.

Die Darstellungsmethode des Helleborins nach Husemann und Marmé hatte sich nach den angestellten Vorversuchen als unausführbar erwiesen und musste daher eine andere ausgearbeitet werden.

Ausgegangen wurde hierbei von dem ätherischen Extrakte der Wurzel, welches eine dünnflüssige, grünlichbraune Masse darstellte und neben vielen Fetten, Harzen und Farbstoffen das Helleborin bereits in ausgeschiedenen Krystallkomplexen enthielt. Um hieraus dasselbe rein zu isolieren, konnte ein sehr einfacher Weg eingeschlagen werden. Zuerst wurde zur Entfernung der Fette das Extrakt mit Petroläther behandelt, bis alle Fette in Lösung gegangen waren. Hierauf wurde der harzige, stark braungefärbte Rückstand in kaltem Aceton gelöst. Für Harze und Farbstoffe erwies sich dasselbe als ausgezeichnetes Lösungsmittel, während das Helleborin unlöslich darin war. Auf dem Filter gesammelt und noch öfters mit Aceton nachgewaschen, blieb dasselbe bereits fast farblos zurück. Es konnte nun aus einem Gemisch von Aether und Alkohol umkrystallisiert werden. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und bei 105° getrocknet. Ein rein weisser Körper war das Endprodukt. So einfach diese Darstellungsmethode erscheinen mag, so war die Ausbeute doch immerhin ziemlich ergiebig, weil Verluste fast nicht verzeichnet werden konnten. Da jedoch der Gehalt der Wurzel von Helleborus niger an diesem Glukoside an und für sich nur ein sehr geringer ist, so war auch die Ausbeute dem entsprechend und betrug das als Ausgangsmaterial zu den weiteren Versuchen dienende Helleborin nur 1,5 g. Die physikalischen Eigenschaften stimmten auch hier mit den in bezeichneter Arbeit Erwähnten überein. Auch das Verhalten des Glukosides gegen konzentrierte Schwefelsäure, in welcher es sich mit schön violettroter Farbe löst, ist ein Beweis, dass das nach der hier aufgestellten Methode isolierte Glukosid mit dem von Husemann und Marmé identisch ist, also auch für dasselbe der gleiche Namen beibehalten werden kann.

Die angeführte Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure kann als Identitätsreaktion auf Helleborin benützt werden, da das Auftreten der violetten Färbung immerhin als charakteristisch bezeichnet werden kann. —

Nur die Elementaranalyse lieferte auch hier abweichende Resultate.

Husemann und Marmé fanden als Mittelwert: 75,53% C und 7,5% H und berechneten daraus die Formel $C_{36}H_{42}O_6$ für Helleborin.

Ganz andere Werte ergaben sich bei der hier vorgenommenen Analyse

I. 0,1794 g lieferten 0,4792 g CO_2 = 72,84 % C
und 0,1750 g H_2O = 10,83 % H.

II. 0,1800 g Helleborin lieferten 0,4820 g CO_2 = 73,03 % C
und 0,1766 g H_2O = 10,90 % H,

daraus berechnete sich das atomistische Verhältnis $C_6H_{10}O$.

Der Glukosidcharakter des Helleborins wurde ebenfalls von denselben Verfassern nachgewiesen und konnte durch erneuten Versuch nur bestätigt werden. Allerdings verläuft hier die Spaltung ungleich schwieriger als beim Helleborein. Erst nach langem Kochen mit 10 % Schwefelsäure konnte eine teilweise Spaltung beobachtet werden, indem das Filtrat nach der Neutralisation beim Kochen Fehling'sche Lösung reduzierte. Nach der schon oft erwähnten Arbeit soll eine vollständige Spaltung durch Kochen mit konzentrierter Chlorzinklösung erreicht worden sein. Für den Spaltungskörper, der mit dem Namen Helleboresin bezeichnet ist, wird nach den Elementaranalysen die Formel $C_{30}H_{38}O_4$ berechnet und daraufhin ohne weiteres eine Gleichung aufgestellt, der im Vornherein wenig Vertrauen entgegengebracht werden kann; indem nämlich ein glatter Zerfall des Glukosides in Helleboresin und Zucker unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser angenommen wird. Weder eine quantitative Bestimmung des Zuckers noch des Helleboresin ist ausgeführt. Die Gleichung ist folgende:

$$C_{36}H_{42}O_6 + 4\,H_2O = C_{30}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Einigen Zweifel muss auch die Isolierung und darnach die Reinheit des Helleboresins selbst erwecken. Denn sehr fraglich erscheint, ob das bei ziemlich hoher Temperatur abgespaltene braune Harz, aus welchem dann das Helleboresin durch Lösen in Alkohol und Fällen aus dieser Lösung mit Wasser als grauweisses Pulver gewonnen wird, auch wirklich das unzersetzte Spaltungsprodukt darstellt. Schon das hier auf Grund genau übereinstimmender Elementaranalysen neu aufgestellte Atomverhältnis für das Glukosid Helleborin dürfte die Gleichung ganz anders gestalten lassen.

Weitere Versuche werden Klarheit darüber bringen, sowie auch Versuche im Gange sind, welche die physiologische Wirkung der beiden Glukoside feststellen sollen.

Zur Digitalisfrage.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 15. VII. 1897.)

Unter dem Titel „die Glykoside der Digitalisblätter und ihre quantitative Bestimmung“ veröffentlichte kürzlich[1]) Keller (Zürich) eine Abhandlung, deren Inhalt wesentlich gegen meine Arbeiten auf diesem Gebiete gerichtet ist. Ich hatte ursprünglich die Absicht, diese Publikation vorläufig ganz zu ignorieren und derselben später einmal bei passender Gelegenheit die entsprechende Würdigung zuteil werden zu lassen. Da jedoch inzwischen die Beobachtungen Kellers mit den daraus gezogenen, durchaus unberechtigten Schlussfolgerungen ohne jede Kritik in eine Reihe von anderen Zeitschriften übergegangen sind, sehe ich mich schon jetzt zu der folgenden Mitteilung gezwungen.

Keller extrahierte kleine Proben (je 20 g) von Digitalisblättern mit verdünntem Alkohol und schüttelte den vom Alkohol befreiten, mit Bleiessig gereinigten und vom überschüssigen Blei getrennten Extrakt mit Chloroform; den Verdunstungsrückstand des letzteren unterwarf er einem rohen Reinigungsverfahren und erklärte denselben sodann wegen der Blaufärbung, welche damit in eisenhaltigem Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure hervorgerufen werden konnte, einfach für Digitoxin. Hierauf behandelte Keller den mit Chloroform erschöpften Extrakt fraktioniert mit Gerbsäure. Die erste Fraktion soll aus Digitonin-Tannat bestehen, denn das in üblicher Weise daraus gewonnene Glykosid „ist in starkem Alkohol fast unlöslich, in reinem Wasser ziemlich schwer, in Weingeist von 50 % leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann braunrot und giebt eine rote Lösung.“ Die 2. Tannat-Fraktion soll endlich Digitalin enthalten, was einerseits wieder aus dem Verhalten des Glykosids zu konz. Schwefelsäure, andererseits aus der kuglig-körnigen Abscheidungsform desselben beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung geschlossen wird.

Herr Keller meint dann:

„Damit wäre die Untersuchung der Digitalisblätter abgeschlossen; das Resultat derselben resumiere ich dahin:

Die Digitalisblätter enthalten Digitoxin, Digitonin und Digitalin. Diese Glykoside sind vollkommen identisch mit denjenigen, welche in den Digitalissamen vorkommen. Zur pharmakologischen Wertbestimmung genügt die Feststellung des Gehaltes an Digitoxin.“

---

1) Berichte der pharmaz. Gesellschaft, 7, 125.

Leichter kann man sich die Arbeit allerdings nicht machen und leichtfertiger in den Schlussfolgerungen kann man auch nicht sein als Herr Keller.

Zunächst habe ich früher[1]) nachgewiesen, dass reines Digitonin in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart, wie bei Abwesenheit von Eisensalz keinerlei Färbung hervorruft, wenn man nur so kleine Mengen von Substanz zum Versuch nimmt, als bei den anderen Glykosiden zur Erzeugung der Farbenreaktionen erforderlich sind. Folglich ist es durchaus verfehlt, aus dem Auftreten einer Färbung auf die Gegenwart von Digitonin zu schliessen, wie dies Keller thut. Sein vermeintliches Digitonin war nach meinen Erfahrungen ein Gemenge von allerlei amorphen Substanzen.

Ferner steht zweifellos fest, dass das *Digitalinum verum* ein Herzgift ist, und zwar ein recht kräftiges, und wenn dasselbe auch die Hoffnungen, die man anfangs auf seine Wirkung als Arzneimitel setzte, nicht ganz erfüllt hat, so kann es doch für die Dosierung der Digitalisblätter und der aus ihnen gewonnenen Präparate keineswegs gleichgiltig sein, ob sich in ihnen neben Digitoxin auch Digitalin vorfindet oder nicht. Wenn also Kellers Behauptung, dass die Blätter auch *Digitalinum verum* enthalten, richtig ist, worauf ich später zurückkommen werde, dann würde zur pharmakologischen Wertbestimmung die Feststellung des Gehaltes an Digitoxin schon aus diesem Grunde nicht genügen. Kellers Methode wird aber ganz hinfällig durch die Thatsache, dass sich in den Blättern neben Digitoxin in relativ beträchtlicher Menge noch ein weiteres krystallisierbares Herzgift vorfindet, welches ebenfalls in Chloroform löslich ist und welches mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure genau ebenso reagiert wie das Digitoxin. Ich gebe diesem Doppelgänger des Digitoxins, einem Vorschlage Prof. Boehms folgend, den Namen Digitophyllin; seine Auffindung, welche schon im April 1895 erfolgte, und seine Charakterisierung erforderte freilich beträchtlich mehr Zeit und Arbeit, als sie Keller zur Anstellung seiner Farbenreaktionen benötigte. Ich beschränke mich vorläufig auf eine kurze Beschreibung der Eigenschaften: bezüglich der Darstellung sei hier nur erwähnt, dass das Digitophyllin bei der Gewinnung des Digitoxins nach meiner Methode[2]) nicht mit in den Aether übergeht.

Reines Digitophyllin wird durch vorsichtige Sättigung seiner methyl-alkoholischen Lösung mit Wasser in prächtigen, perlmutterglänzenden, teils prismatischen, teils tafelförmigen Krystallen erhalten.

[1]) Dieses Archiv, 234, 275.
[2]) Dieses Archiv, 233, 311.

Die lufttrockene Substanz verliert im Vakuum nur äusserst wenig an Gewicht, ist also frei von Krystallwasser. (Unterschied von Digitoxin). Sie bleibt im Kapillarrohre bis 224° unverändert, dann beginnt Sinterung und bei langsamem Weitererhitzen erfolgt gegen 230—232° Schmelzen unter Zersetzung.

0,1655 g vakuumtrockenes Digitophyllin lieferten 0,393 g CO_2 und 0,1315 g H_2O.

	Berechnet für $C_{32}H_{52}O_{10}$:[1]	Gefunden:
C	64,43	64,76
H	8,72	8,82

Digitophyllin ist ein Glykosid: Durch konz. Salzsäure wird sofort eine leicht lösliche Substanz abgespalten, welche Fehlings Lösung stark reduziert; wegen des oben erwähnten Verhaltens zu eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure darf man vermuten, dass Digitoxose als Spaltungsprodukt auftritt.[2])

Dagegen ist das Digitophyllin gegen sehr verdünnte Salzsäure weit weniger empfindlich als das Digitoxin: Letzteres wird von fünfprozentiger Salzsäure schon bei kurzem Erwärmen (höchstens 1 Minute) energisch angegriffen (Verharzung, Gelbfärbung des ungelösten Anteils und charakteristisches Opalisieren der Flüssigkeit beim Erkalten); Digitophyllin bleibt unter gleichen Bedingungen ganz unverändert.

Ferner unterscheiden sich die beiden Glykoside noch scharf durch ihre Löslichkeitsverhältnisse.[3])

Digitophyllin ist wesentlich schwerer löslich als Digitoxin. Das beste Lösungsmittel für ersteres, wenn es sich um Krystallisation handelt, ist Methylalkohol: aber selbst von diesem sind bei gewöhnlicher Temperatur weit mehr als 30 Teile nötig, um ein Teil reines Digitophyllin zu lösen; die genauen Verhältniszahlen sind noch zu ermitteln. Eine ähnliche Schwerlöslichkeit hat nun Arnaud[4]) bei dem französischen *„digitalline cristallisée“* beobachtet und dieser Umstand brachte mich zuerst auf den Gedanken, der Frage näher zu treten, ob nicht etwa das französische Präparat identisch sei mit meinem Digitophyllin.

---

[1]) Diese Formel, welche ich zunächst mit Vorbehalt aufstelle, würde einem „Methyldigitoxin“ entsprechen. Vergl. dieses Archiv 234, 487.

[2]) S. dieses Archiv 234, 276.

[3]) Ueber die Differenzen in pharmakologischer Beziehung wird Herr Professor Boehm berichten, dem ich auch bei dieser Arbeit für seine Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet bin.

[4]) Compt. rend. 109. 699, 701.

während Arnaud, Adrian[1]) und ich selbst[2]) früher angenommen hatten, dass dasselbe Schmiedebergs Digitoxin entspräche, wofür allerdings jeder Beweis fehlte.

Gegen meine neue Vermutung schien vor Allem die von Nativelle[3]) mitgeteilte Analyse seines „*digitaline crystallisée*“ zu sprechen. Er fand nämlich 51,3 % C und 6,8 % H, also Zahlen, welche weit abliegen von denjenigen, welche für Digitophyllin ermittelt wurden. Dagegen hat schon Arnaud für sein Präparat 63,78 % C und 8,65 % H angegeben und eine kürzlich in meinem Laboratorium ausgeführte Analyse des französischen kryst. Digitalins (Firma Adrian) ergab 64,91 % C und 8,61 % H, also gute Uebereinstimmung mit Digitophyllin. Ferner stellte ich fest, dass das französiche Produkt mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure Blaufärbung giebt, dass es von fünfprozentiger Salzsäure bei ganz kurzem Erhitzen nicht angegriffen wird und endlich, dass dasselbe an dem gleichen Thermometer, welches zur Schmelzpunktsbestimmung des Digitophyllins diente, bei 234—235° erweicht. Demnach besteht sehr viel Wahrscheinlichkeit, dass das „*digitaline cristallisée*“, welches im wesentlichen nach der Vorschrift Nativelles bereitet wird, identisch ist mit dem Digitophyllin. Der vollständige Beweis hierfür muss natürlich noch geliefert werden; ich bin nur augenblicklich wegen verschiedener Veränderungen in meinem Laboratorium ausser Stande, die bezüglichen Versuche mit der nötigen Sorgfalt auszuführen, glaube aber mit dieser vorläufigen Mitteilung nicht länger zögern zu dürfen im Hinblick auf die Abhandlung Kellers, sowie auf eine neuerliche Notiz von Adrian[4]).

Sollte sich meine Vermutung bestätigen, so wird freilich von französischer Seite der neue Name „Digitophyllin“ voraussichtlich für überflüssig erklärt werden, wie dies auch beim Digitoxin geschah. Trotzdem möchte ich die neue Bezeichnung für den oben charakterisierten, zweifellos einheitlichen Körper zur Annahme dringend empfehlen mit Rücksicht auf den vielfachen Missbrauch, welcher namentlich früher mit der Etiquette *digitalinum crist.* getrieben wurde.

Nun drängt sich aber sofort noch eine Frage auf: „Wenn *digitaline cristallisée* und Digitophyllin identisch sind, wohin kommt dann bei der französischen Darstellungsmethode das Digitoxin?“ Hierüber kann ich ebenfalls nur eine Vermutung äussern. Nach der Vorschrift der „*Pharmacopée française*“ soll das rohe kryst. Digitalin in heissem

1) Les nouveaux remèdes. 1897, 78.
2) Dieses Archiv 234, 487.
3) Journ. Pharm. [4] 9. 255.
4) La médicine moderne 1897, 312.

Alkohol gelöst, die Lösung mit dem halben Gewichte Aether und endlich mit soviel Wasser versetzt werden, dass sich zwei Schichten bilden; aus der unteren, wässrig-alkoholischen Schicht scheidet sich dann das kryst. Digitalin aus. Ich halte es nun für sehr wahrscheinlich, dass hierbei in den Aether nicht bloss die Verunreinigungen übergehen, wie der französische Text angiebt, sondern auch das Digitoxin.

Die obigen Ausführungen dürften zur Genüge klarlegen, dass zur Lösung so schwieriger Fragen, wie es jene über die pharmakologisch wichtigen Bestandteile der *Digitalis purpurea* ist, das Keller-sche Verfahren, einige Farbenreaktionen anzustellen, heutzutage nicht mehr genügt. Obwohl ich in den letzten Jahren sehr erhebliche Mengen von Glykosiden aus Digitalisblättern selbst dargestellt und sorgfältigst untersucht habe, wage ich mich auch heute noch nicht mit voller Bestimmtheit für die Gegenwart oder für die Abwesenheit des *Digitalinum verum* in den Blättern auszusprechen. Letztere enthalten zweifellos in geringer Menge ein Glykosid, welches grosse Aehnlichkeit mit *Digitalinum verum* besitzt; aber vollständige Identität vermochte ich noch nicht nachzuweisen. Dagegen muss ich es für höchst unwahrscheinlich erklären, dass in den Blättern das für die Samen so charakteristische Digitonin vorkommt; Ich habe bisher niemals diesen mir so wohlbekannten und so leicht erkennbaren Körper in den Blättern finden können. Auch bezüglich des angeblichen Vorkommens von Digitoxin in den Samen muss ich meine frühere Beweisführung aufrecht erhalten.

Wenn endlich Herr Keller die von mir vorgeschlagene Abänderung seiner „Zonenreaktion", d. h. die Anwendung von Reagentien mit annähernd bestimmtem Eisengehalte, für „eine unnötige und überflüssige Komplikation" hält, so finde ich das bei dem Standpunkte, den er überhaupt einnimmt, sehr begreiflich. Nach meinen Erfahrungen lohnt sich aber die geringe Mühe jener „Komplikation" reichlich durch die Gewinnung schärferer Versuchsresultate.

Freiburg i. Br., 8. Juli 1897.

Die mikroskopische Untersuchung der Exkremente.

Von van Ledden-Hulsebosch.

(Eingegangen den 15. Juli 1897.)

Es sind von den vielen Wissenschaftzweigen, welche erlernt werden, wenige, welche so interessant und so lohnend sind, aber auch keiner der so wenig erlernt wird, als die mikroskopische Untersuchung der Exkremente.

Deshalb kann es uns nicht wundern, dass die Litteratur wenig oder nichts Bemerkenswertes hierüber aufweist, und dass diejenigen, welche ausnahmsweise sich mit der Untersuchung der Fäces befassten, diese Aufgabe schlecht erfüllt haben und sich bei der Beschreibung meistens auf Allgemeinheiten beschränken, weil sie dieser Aufgabe nicht gewachsen waren.

Die wenigen Autoren, welche hierüber berichten, beschränken sich auf eine Beschreibung der Speisereste, die sie in den Fäces wieder zu erkennen meinten, auf eine Aufzählung einiger Zellformen, welche immer von Pflanzennahrung post digestionem ausgeschieden werden, als: Spiralgefässe, Parenchymzellen und Haare, oder sie schreiben über Oberhäute und Gewebepartieen, ohne die Merkmale für bestimmte Nahrungsmittel zu geben oder sich an die genaue Diagnose derselben zu wagen.

Die meist einfachen, aber dennoch interessanten mikroskopischen Kennzeichen sind bei ihren Untersuchungen stets übersehen geworden. So findet die Form und die Anzahl der Spaltöffnungen, ebensowenig die Verbreitung und Grösse derselben, Erwähnung. Steinzellen, Milchsaftgefässe und Haarformen werden nicht genannt und man sucht vergebens die Beschreibung von Krystallen, Aleuronkörnern, kleinen Harzklumpen, Farbstoffen und von anderen Bestandteilen, welche in den Zellen der Speisereste übrig geblieben sind. Merkwürdigerweise wurde die mikroskopische Untersuchung der letzteren ganz vernachlässigt und entschlüpften daher kleine Früchte und Samen, Gräten und Fischschuppen, Häute und Federn, Stückchen von Fleisch, Fisch, Bein u. s. w. der Beobachtung bei diesen, an sich schon sehr oberflächlichen Untersuchungen.

Unser Landsmann Leeuwenhoek machte bei seiner Untersuchung der Fäces im Jahre 1717 mit seinen unvollkommenen Instrumenten genauere Beobachtungen.

Professor Moeller in Graz hat neulich[1]) die Aufmerksamkeit auf diesen Mangel an genügender Kenntnis gelenkt und auf die grosse Bedeutung der mikroskopischen Untersuchung der Fäces, besonders in forensischen Fällen, hingewiesen. Dass bisher nur wenige ihr Studium diesem Gegenstande widmeten, wird von ihm dem Umstande zugeschrieben, dass diejenigen, welche aufgefordert wurden, den Richter in bestimmten Fällen zu belehren, meist Chemiker und nicht Mikroskopiker waren. Die ersteren können — schreibt er — durch die chemische Analyse z. B. wohl die Anwesenheit von Stärke erkennen, aber den Unterschied zwischen Stärke und Mehl nicht nachweisen.

---

[1]) Wiener klinische Rundschau, 1897, 11.

Strychnin entschlüpft zwar nicht leicht der Beobachtung bei ihren chemischen Analysen, wohl aber ist die Beantwortung der Frage, ob bei der Ausführung des Verbrechens ein Strychninsalz oder das Pulver von Krähenaugen diente, dem Chemiker unmöglich.

Moeller zitiert einen Fall, worin ein berühmter Deutscher Chemiker vor kurzem in einem Rechtsfalle das Gutachten abgab, dass ein vom Untersuchungsamte beanstandeter „Holländischer Kakao" mit Stärke nicht verfälscht sei, weil der Stärkegehalt des Untersuchungsobjektes noch innerhalb der normalen Grenze lag. Die mikroskopischen Sachverständigen konnten aber mit Bestimmtheit Palmenstärke in dem Kakaomehle nachweisen.

Von einem noch jetzt wirkenden Sachverständigen erfuhr er, dass ihm und seinem inzwischen verstorbenen Kollegen einst vom Gerichte die Frage vorgelegt wurde, ob vier Häufchen Dejekte, die an der Thürschwelle eines Zimmers, in dem ein Verbrechen begangen war, von einer oder von mehreren Personen herrührten. Die beiden Sachverständigen, hervorragende Autoritäten ihres Faches, erklärten diese Frage nicht beantworten zu können. Ein erfahrener Pflanzen-Mikroskopiker hätte es vermocht. Er hätte zum mindesten bestimmt sagen können, ob die Dejekte untereinander gleich oder verschieden seien und die Art der genossenen Nahrung bestimmen können.

In Norddeutschland herrscht nach Dr. Hans Gross (Handbuch für Untersuchungsrichter) der Aberglaube, dass die an Kleptomanie leidenden Personen nie als Thäter des Verbrechens bekannt werden, wenn sie ihre Exkremente für das Gestohlene in Tausch geben und an Ort und Stelle zurücklassen. Dass dieser Aberglaube so allgemein wäre, dass er über die Grenze hin zu uns nach Holland übergeweht sei, glaube ich bezweifeln zu müssen. Im Gegenteil glaube ich, dass das Auffinden von übelriechenden Surprisen in Stuben, worin ein Verbrechen begangen ist, anderen Stuhlgang erregenden Ursachen (Angst, Furcht) zuzuschreiben ist; aber wären auch die Fälle, worin Missethäter ihren Stuhl als Indikator unwillkommenen Besuchs deponieren, so seltsam, als Moeller zu glauben scheint, so wäre es doch wohl der Mühe wert, der Untersuchung dieser Objekte mehr Aufmerksamkeit zu schenken, als es bisher stattfand.

Ein Paar Fälle aus meiner Praxis mögen dies erläutern.

Gelegentlich eines Diebstahls wurde eine Herrschaft hier am Frühstückstische auf unangenehme Weise überrascht, als sie bemerkte, dass eine fremde Substanz den Eintritt in den Fusssack versperrte. Das Gericht hatte Veranlassung zu glauben, der Diebstahl habe nicht stattgefunden und die Angabe sei falsch. Das gefundene Dejekt (das war eben die Versperrung) wurde mir und meinen Kollegen zur Unter-

suchung gegeben und wir konnten feststellen, dass die genossene Nahrung aus Erbsen, viel Weizenbrod, kein Gemüse und wenig Fleisch bestanden hatte, sodass es mehr wahrscheinlich war, dass diese vom Dieb und nicht vom Bestohlenen gegessen war.

Bei einem anderen Falle von Dieberei mit Einbruch wurde in der Dachrinne das Dejekt eines Menschen gefunden. Die Polizei, welche sich auf das äusserliche Ansehen dieser Substanz beschränkte, hatte bald ihre Diagnose gemacht und am folgenden Morgen erschien ein Bericht in den Zeitungen über dieses Ereignis, worin auf den Scharfsinn der Polizei hingewiesen wurde, die entdeckt hatte, dass der Dieb roten Kohl gegessen hatte.

Als ob roter Kohl ausgeschieden wird, wie er genossen wurde!

Vom Gericht aufgefordert, die Exkremente zu untersuchen, fanden wir jedoch in der durch Oxydation der Ferrosalze dunkelgefärbten Fäkalmasse ein Stück dunkelgestreiftes Futterzeug, dessen sich der Dieb, der in einem Leinwandlager eingebrochen war, bedient hatte. Auf mikroskopischem Wege wiesen wir nach, dass die jüngst genossene Nahrung aus Zwiebeln und Kartoffeln zusammengestellt war. Der Verdacht gegen eine gewisse Person wurde jetzt Gewissheit: sie wurde verhaftet und verurteilt.

Die letzte Untersuchung dieser Art, welche wir ausführten, und zwar wiederum im Auftrage der Justiz, betraf zwei Häufchen Dejekt, gleichfalls bei Diebstahl mit Einbruch deponiert. Auf makro- und mikroskopischem Wege konnten wir in A. das Vorhandensein der folgenden Speisereste feststellen: Erbsen, Bohnen, Weizenbrod, Roggenbrod, Grütze, Rosinen, Lorbeerblatt, Fenchel, eine Fischgräte, Kümmel (Fructus Cumini) und Piment, und alle diese Objekte in Weingeist als Corpus delicti übergeben. Aus der Quantität dieser Stoffe konnten wir ableiten, dass das letzte Mittagessen aus Erbsen bestanden hatte und dass die Bohnen, sowie die Grütze und Rosinen Speisereste von früheren Tagen waren. Die Anwesenheit von Lorbeerblatt, Fenchel und einer Fischgräte deutete nach unserer Meinung auf den Genuss marinierter Fische, der Kümmel auf Käse („Leidsche Kaas") und der Piment auf eine Art Wurst, welche bisweilen mit diesem Gewürz wohlschmeckend gemacht wird. Von Fleisch, Gemüse oder Kartoffeln war keine Spur vorhanden.

B. hingegen stammte ohne Zweifel von einer zweiten Person, denn für diese Fäces hatten Kartoffeln, Fleisch und Weizenbrod das Material geliefert.

Ich stimme Moeller völlig bei, wenn er sagt, dass von allen Personen, die im Verdacht von Verbrechen stehen und verhaftet werden, der zuerst abgesetzte Stuhl bis zum Abschlusse des gericht-

lichen Verfahrens aufbewahrt werden soll, damit dieser im Bedarfsfalle mikroskopisch (und makroskopisch!) untersucht werden könne.

In Verbindung hiermit soll jeder Häftling sofort nach seiner Verhaftung befragt werden, wo er vorher gewesen ist und was er die letzten zweimal 24 Stunden gegessen hat. Ganz richtig sagt Moeller: „Eine Unwahrheit bekräftigt den Verdacht, denn warum sollte ein Unschuldiger nicht sagen wollen, wo und was er gegessen habe? Ergiebt sich die Richtigkeit der Aussage, dann kann das Alibi schneller und sicherer als durch Zeugenverhör und Konfrontation hergestellt sein."

Bei dem berühmten Lustmordprozess, welcher wegen eines doppelten Verbrechens (Verletzung und Totschlag[1]) in Toulouse geführt wurde, waren es besonders die Kerne (Früchtchen) von Feigen in dem letzten Kot des erschlagenen Mädels, welche bei der mikroskopischen Untersuchung den leugnenden Verbrecher erwiesen, als der Sachverständige in den Kotflecken, womit der Missethäter sein eigenes Hemd beschmutzt hatte, die nämlichen Pflanzenorgane nachwies. Lebenslange Zwangsarbeit war seine Strafe.

Das Mikroskop deckt, besonders in forensischen Fällen, grosse Geheimnisse auf. Ebenso gut als zum Nachweis von Sperma, Blut und Haaren soll auch die Hilfe des Mikroskopikers vom Gerichte in allen Fällen gefordert werden, wo die mikroskopische Untersuchung der Exkremente zu wichtigen Entdeckungen führen kann.

Das diese Fälle nicht selten sein werden, wenn der Mikroskopiker erfahrener Botaniker ist und er besonders die Speisereste der pflanzlichen und tierischen Nahrung studiert hat, ist klar, namentlich wenn der Richter diesem Umstande genügend Rechnung trägt und das mikroskopische Wissen bis auf die Höhe der Wissenschaft hebt, welche diesem gebührt.

Welche Nahrung im allgemeinen auch genossen sei — der geübte Mikroskopiker kann aus den Speiseresten, welche der menschliche Körper ausgeschieden hat, mit Bestimmtheit entdecken, welcher Natur dieselbe gewesen ist. Roggen- und Weizenbrot, die meist verschiedenen Gemüse, Früchte, Samen, Zuspeise, Gewürze, Konfituren, Fleisch, Fisch, Schaltiere und Naschwerk — alle diese Sachen können vom Mikroskopiker in den Exkrementen wieder erkannt werden.

Zu dieser Erfahrung bin ich durch ein vieljähriges Studium gelangt, das in letzterer Zeit mehr in bestimmter Richtung geführt, sehr interessante Eigentümlichkeiten an das Licht gebracht und mir die Unterscheidungsmerkmale der Speise unseres mehr als 125 Artikel umfassenden Menus kennen gelehrt hat.

---

[1]) Procès du frère Léotade, accusé du double crime de viol et d'assassinat sur la personne de Cécile Combettes.

Nicht bloss in forensischer, sondern auch in physiologischer und pathologischer Hinsicht muss dieses Studium interessant erscheinen, weil wir daraus lernen, wieviel Pflanzen- und Fleischkost, als Nahrung oder als Naschwerk genossen, unverändert den Körper verlässt, ferner die Zeit abmessen können, welche Personen verschiedenen Alters, verschiedener Lebensweise und mit verschiedenem Gebiss unter normalen und abnormalen Verhältnissen bedürfen, um dieselbe den Weg von os bis anus laufen zu lassen, endlich auch der Patholog aus den Zusammenhang der Erscheinungen, welche den Prozess der Verdauung begleiten, mit der mikroskopischen Untersuchung der Exkremente mit grösserer Gewissheit bestimmen kann, von welcher Natur die Störungen im Organismus sind, denen er abhelfen muss.

Die Untersuchung der Fäces ist nicht weniger wichtig bei Diätkuren. Kann doch der Zustand, worin die Speisereste vom Patienten entleert werden für den Arzt, der in bestimmten Fällen eine Abänderung der Nährweise verordnete, keine gleichgiltige Sache sein; die mikroskopische Untersuchung der Fäces giebt ihm zugleich Antwort auf die Frage, ob gewisse Verdauungsstörungen auch von Darmparasiten, deren Anwesenheit er nicht kennt, verursacht werden. In allen Fällen, wo Darmleiden konstatiert ist, oder vermutet wird, erachtet Nothnagel die Untersuchung der Exkremente für unentbehrlich.

Dass der tüchtigste Mikroskopiker nicht alles Sichtbare erkennen kann, ebenso wenig als der meist erfahrene Chemiker nicht alle Stoffe durch die Analyse nachzuweisen vermag, ist klar, sondern wir können nur mit Gross sagen: der Untersuchungsrichter weiss nicht, was ihm der Mikroskopiker zu sagen vermag.

Die Anschauung schon einer Sammlung mikroskopischer Objekte, welche den Darmkanal durchwandert haben, ist sehr interessant, ganz abgesehen von den prachtvollen mikroskopischen Präparaten, welche allein so tadellos und schön zu haben sind, wenn wir die Dienste, die uns gewöhnlich das Rasiermesser und die Präpariernadel leisten, unseren Verdauungsorganen auftragen.

Die Pflanzenanatomie kann kaum schneller erlernt werden, als durch die Untersuchung der Exkremente mit dem Mikroskope.

Die mikroskopische Untersuchung soll mit der chemischen Analyse zusammengehen. Nachdem ich gesalzene Schnittbohnen, welche durch eine bisher nicht aufgeklärte Ursache hellgrün gefärbt waren und mir einen schmerzhaften Darmkatarrh von 24 Stunden Dauer verursachten, gegessen hatte und diese nach der Entleerung chemisch untersuchte, konnte ich noch die vermutete Anwesenheit einer Kupferverbindung in den Speiseresten nachweisen. Die makroskopische Untersuchung des Fäces, welche der mikroskopischen voraus-

ging. lehrte mir. dass bei dem letzten Stuhle fast nichts anderes, als grosse Flocken Darmschleim entleert waren.

Obgleich ich die Reihe meiner Untersuchungen noch nicht ganz abgeschlossen habe und für einige Arten von Gemüsen. Früchten. Fischen und Schaltieren die betreffende Jahreszeit abwarten muss. worin ich über diese Objekte verfügen kann. habe ich gemeint. nach Kenntnisnahme des Aufsatzes Moellers schon jetzt meine fast vollendete Arbeit erwähnen zu müssen. eine Reihe mühevoller Arbeiten. welche systematisch bei allen gebräuchlichen Nahrungs- und Genussmiteln. die in gewöhnlichen und besonderen Fällen dem Menschen als Speise dienen. durchgeführt. mir die Merkmale gelehrt haben. woran die Nahrungsmittel post digestionem in den Exkrementen zu erkennen sind.

Meine ausführliche Sammlung makroskopischer Objekte. welche zur Demonstration bestimmt sind und zugleich als Beweisstücke und Präpariermaterial dienen. beanspruchen schon jetzt das Interesse jedes Naturforschers. während meine Sammlung von mehr als 200 mikroskopischen Präparaten aus diesen Speiseresten mich in Stand setzt. in einem Handbuche. dass ich zu schreiben angefangen habe und herauszugeben beabsichtige. die Abbildungen dem Texte beizugeben und in diesem die Merkmale der Objekte behufs genauer Erkennung zu beschreiben.

Amsterdam, Mai 1897.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

79. Notiz über einige Schwefelharnstoffe.

Von Ernst Schmidt.

Die Untersuchungen von F. Falke[1]) und von J. Gadamer[2]). welche vor einiger Zeit auf meine Veranlassung zur Ausführung gelangten. haben gelehrt. dass auch das Thiosinamin (der Allylthioharnstoff). ebenso wie der Thioharnstoff selbst. die Fähigkeit besitzt. je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen. in zwei tautomeren Formen aufzutreten:

---

[1]) Inauguraldissertation Marburg 1893.

[2]) Dieses Archiv 1895 u. 1896.

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ NH^2 & NH \\ | & \| \\ CS & C{-}SH \\ | & | \\ NH^2 & NH^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ NH^2 & NH \\ | & | \\ CS & C{-}SH \\ | & | \\ NH \cdot C^3H^5 & NH \cdot C^3H^5 \end{array}$$

Thioharnstoff. Thiosinamin.

Die unsymmetrische Formel des Thiosinamins (II) kommt, wie die genannten Untersuchungen zeigten, besonders zur Geltung in den Verbindungen desselben mit Metallsalzen, in dem Verhalten gegen Jodalkyle und in den Einwirkungsprodukten von Brom und Jod (Brom- bezw. Jodthiosinamin), Verbindungen, von denen J. Gadamer den Nachweis führte, dass dieselben nur als die Halogensubstitutionsprodukte des von Gabriel[1]) entdeckten, durch molekulare Umlagerung des Thiosinamins gebildeten Pseudo-Propylenthioharnstoffs anzusprechen sind:

$$\begin{array}{lll} NH & & CH^3 \\ \| & & | \\ C{-}S{-} & & CH \\ | & & | \\ NH & - & CH^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{lll} NH & & CH^2Br \\ \| & & | \\ C{-}S{-} & & CH \\ | & & | \\ NH & {-\!-} & CH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{lll} NH & & CH^2J \\ \| & & | \\ C{-}S{-} & & CH \\ | & & | \\ NH & {-\!-} & CH^2 \end{array}$$

Pseudo-Propylenthioharnstoff Brom-, bez. Jod-Thiosinamin.

Der auf rein chemischem Wege erbrachte Nachweis der Zusammengehörigkeit obiger, den Charakter von Basen tragenden Verbindungen, hat nach dieser Zeit eine willkommene Bestätigung durch die physiologische Wirkung derselben gefunden. Herr Prof. Dr. Hans Meyer in Marburg hatte die grosse Liebenswürdigkeit, diese von Herrn Dr. J. Gadamer dargestellten Körper durch Herrn A. Doelken einer Prüfung unterziehen zu lassen, bei welcher konstatiert wurde, dass in der physiologischen Wirkung keinerlei qualitative Unterschiede hervortreten. Die Brom- und Jodverbindung des Thiosinamins, der Brom- und Jod-Pseudopropylenthioharnstoff, ist nur, trotz des höheren Molekulargewichtes, bereits in etwas geringerer Dosis wirksam, als der Pseudo-Propylenthioharnstoff selbst (s. unten).

Bei den spärlichen Kenntnissen, welche wir bisher nur über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution eines Körpers und der pharmakologischen Wirkung desselben auf dem tierischen Organismus besitzen, musste es nicht ohne Interesse sein, auch den Trimethylenthioharnstoff, als ein weiteres Isomeres des Thiosinamins und des Pseudo-Propylenthioharnstoffs, in den Bereich dieser Untersuchungen zu ziehen:

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1889.

```
NH2  CH2            NH   CH3                     NH - CH2
 |    ||            ||    |                       |    |
CS    CH            CS — CH                      CS   CH2
 |    |             |     |                       |
NH — CH2            NH — CH2                     NH — CH2
Thiosinamin    Pseudo-Propylenthioharnstoff   Trimethylenthioharnstoff.
```

Herr A. Doelken[1]) berichtet über die pharmakologische Wirkung dieser drei isomeren Thioharnstoffe, dass bei allen drei ein Einfluss auf die Respiration stattfindet. Ferner erregen sie erst das Zentralnervensystem, um es zuletzt in seinen Funktionen zu hemmen. Hier setzen jedoch aber auch dann die charakteristischen Unterschiede ein. Es ist langsame Resorption nötig, damit das Thiosinamin erst erregend wirkt und damit Pseudo-Propylenthioharnstoff narkotische Wirkung zeigt. Gleichartig wirken daher diese drei isomeren Körper keineswegs, obschon verwandte Beziehungen und Uebergänge nicht zu verkennen sind. Aus dem Gesamtverhalten lässt sich die Vermutung herleiten, dass in diesen Thioharnstoffen nicht eine bestimmte Gruppe, sondern nur die Art der gegenseitigen Verknüpfung für die Wirkung massgebend ist, welche als spezifisch zu bezeichnen ist.

Ueber die Wirkung des Thiosinamins lagen bereits Untersuchungen von Lange[2]) vor, dessen Resultate Herr A. Doelken bestätigen konnte.

Bei Fröschen beobachtete Lange nach Thiosinaminvergiftung Narkose und nach einer Reihe von Stunden Anasarca, welches tagelang anhielt. Bei Kaninchen zeigte sich Zittern, später Schläfrigkeit und Apathie. Hunde bekommen Erbrechen, Speicheln, verlangsamte, tiefe Respiration, Zittern, Mattigkeit, Schlafsucht. Die Versuche Doelken's an Fröschen und Kaninchen ergaben dasselbe. Japanische Ratten boten nach subkutaner Injektion von 0,05 eine tiefe Narkose mit ruhiger, verlangsamter Atmung. Kein prodomales Aufregungsstadium. Die Ratten gingen ein: Sektionsbefund wie bei Lange's Kaninchen und Hunden: Lungenödem und Hydrothorax.

Der Pseudo-Propylenthioharnstoff (das Hydrochlorid), das entsprechende Monobrom- und das Monojodsubstitutionsprodukt lassen in ihrer Wirkung keinerlei qualitativen Unterschied hervortreten. Die beiden letzteren sind trotz ihres höheren Molekulargewichtes bereits in etwas geringerer Dosis wirksam, wie das erste. Vom Thiosinamin unterscheiden sie sich dadurch, dass nach subkutaner oder intravenöser Injektion niemals eine narkotische Wirkung sich zeigt, ferner durch ihre Wirksamkeit in bedeutend kleineren Dosen. Nach Einverleibung per os ist nach längerer Zeit eine schwach betäubende oder lähmende Wirkung festzustellen.

Auf Dosen von 0,005 des Pseudo-Propylenthioharnstoffchlorhydrats subkutan erhielt Doelken bei mittelgrossen Eskulenten Reflexsteigerung und tonisch-klonische Krämpfe. Der Tonus sämtlicher Körpermuskeln ist

---

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakolog. 38, von Herrn Professor Hans Meyer mir gütigst zur Verfügung gestellt.

[2]) Dissertation Rostock 1894.

schon nach kurzer Zeit stark erhöht. Jeder Reiz ruft prompt einen energischen Streckkrampf hervor, an den sich dann weitere Krämpfe anschliessen. Der typische Verlauf der Vergiftung ist folgender: erst besteht kurze Zeit Reflexsteigerung, dann ein Schrei, ein Sprung. Der Frosch fällt auf den Rücken, liegt da im Tetanus. Sehr bald treten tonisch-klonische Krämpfe auf, vorwiegend tonischen Charakters, die auf jeden Reiz viel intensiver werden. Die Muskeln sind bretthart. Pausen sind nur kurz, und in diesen bleiben die Muskeln hart. Schliesslich tritt schlaffe Lähmung ein. Zu dieser Zeit ist auch das Herz stark geschwächt. Der Angriffspunkt des Giftes ist die Medulla oblongata und das Rückenmark. Nach Abtrennung des Grosshirnes und der Medulla oblongata ist durch leichte Reize — Berührung, Erschütterung — immer noch Reflextetanus zu erzielen.

Auch eine geringe Einwirkung auf die peripheren motorischen Nervenendigungen ist vorhanden, und zwar im Sinne einer Funktionsverminderung. Die elektrische Erregbarkeit des N. ischiadicus bleibt an einem geschützten Bein (Unterbindung von A. und V. iliaca) etwas besser wie am anderen. Elektrische Erregbarkeit des Muskels ist bei starker wie schwacher Vergiftung unverändert. Curare verhindert natürlich den Ausbruch der Krämpfe

Die Herzthätigkeit wird sehr allmählich verlangsamt und abgeschwächt. Atropin hat auf das geschwächte Herz keinen Einfluss. Giebt man aber vorher Atropin, so dauert es länger, bis die Verlangsamung der Herzaktion eintritt. Auf ein Muscarinherz haben die Stoffe keinen Einfluss. Die Atmung zeigt unter der Einwirkung des Giftes erhöhte Frequenz. Keiner von den vergifteten Fröschen erholte sich.

Beim Warmblüter steht ebenfalls die starke Reflexsteigerung im Vordergrunde der Erscheinungen. Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Tauben sind alle sehr empfindlich gegen die subkutane Einverleibung dieser Körper. Die klinischen Erscheinungen, welche auftreten, sind der Reihe nach Unruhe, Speicheln, Zittern, Thränen, sehr frequente, angestrengte Respiration bis zu heftigstem Flankenatmen (Zwerchfellkrämpfe), Tetanus, tonisch-klonische Krämpfe, die wohl grösstenteils als Reflexkrämpfe anzusehen sind. Schliesslich schlaffe Lähmung und Tod durch Respirationsstillstand. Die Herzthätigkeit ist bis zum Aufhören der Atmung kräftig.

Blutdruckversuche an Kaninchen ergaben, dass der Blutdruck bei intravenöser Injektion von 0,07 g des Propylen-Pseudo-Thioharnstoffsalzes trotz des sofort eintretenden äusserst heftigen Tetanus sich fortwährend auf derselben Höhe hält bis ganz kurz vor dem Stillstand der Respiration. Auch das Pulsvolumen nimmt erst kurz vor dem Ende ab. Der Nervus vagus bleibt erregbar.

Manegebewegungen kamen am Meerschweinchen zur Beobachtung, während es tonisch-klonische Krämpfe hatte. Mit Unruhe reagierten Katzen auf Gaben, die noch keine Reflexsteigerung hervorriefen. Die Tiere, welche nur Reflexerregbarkeit zeigten, erholten sich; die, welche mit Krämpfen, wenn auch leichter Art, reagierten, erlebten nicht den folgenden Tag.

Etwas anders zeigt sich das Vergiftungsbild bei innerlicher Verabreichung der Stoffe: Bei Hunden und Katzen treten Erbrechen und Würgbewegungen

auf. Dann stellen sich Speichelfluss, Flankenatmen, Zuckungen und leichte Paresen ein. Die Tiere werden apathisch, legen sich auf die Seite. Reflexe sind herabgesetzt. Die schliesslich eintretenden Krämpfe sind weniger intensiv wie nach subkutaner Einverleibung. Auch hier erfolgt der Tod durch Respirationsstillstand.

Toxische wie nicht toxische Gaben erzeugen Appetitlosigkeit, die etwa einen Tag anhält.

Für Katzen und Kaninchen von 2500–3000 g beträgt die tötliche Dosis 0,15—0,2; für Ratten von 100–140 g 0,01–0,02. Innerlich ist die letale Gabe nicht wesentlich höher wie subkutan. Doch zeigen Kaninchen auf 0,2 per os den ganzen Tag über keine Erscheinungen und sterben nachts. Katzen sterben, vom Magen aus vergiftet, auf ca. 0,2 erst nach mehr wie 10 Stunden. Auf Vergiftung vom Unterhautzellgewebe Tod schon nach 3—4 Stunden bei derselben Dosis.

Eine chronische Vergiftung zu erzielen, gelang Doelken bei keiner Tierart.

Die Sektion ergab stets einen schlaffen, blutgefüllten rechten Ventrikel, einen kontrahierten linken.

In einigen Fällen zeigten die Lungen geringes Oedem. Die übrigen Organe waren nie pathologisch verändert.

Bei der Vergiftung mit der dritten isomeren Verbindung, dem Trimethylensulfoharnstoff, tritt bei Fröschen erst Unruhe auf, dann bedeutende Steigerung der Reflexe. Darauf zeigt sich bei taktilen und erschütternden Reizen kurzdauernder Streckkrampf, dem eine 3—4 mal solange dauernde Ermüdungspause nachfolgt, in welcher keine Streckung auslösbar ist.

Nach kurzer Zeit werden die Zuckungen viel weniger energisch, die Ermüdungspausen bedeutend länger. Die Reflexerregbarkeit sinkt immer mehr. Endlich sitzt das Tier da mit geschlossenen Augen, reagiert auf keinen Reiz, erträgt die Rückenlage. Auf elektrische Reizung vom N. ischiadicus erfolgt maximale Streckung der Extremität. Die Herzthätigkeit ändert sich nicht merklich. Während der Periode der Reflexsteigerung ist der Muskeltonus etwas erhöht. Die Erscheinung verschwindet bei Eintritt der Narkose allmählich.

Beim Warmblüter (Ratte) ist die betäubende Wirkung die vorherrschende. Zuerst tritt erhöhte Atemfrequenz, geringe Reflexsteigerung und Zittern auf. Zu dieser Zeit aber schon sitzt das Tier meist ruhig da mit geschlossenen Augen. Dann treten klonisch-tonische Krämpfe in den Extremitäten auf, taktile Reize rufen heftiges Zittern hervor, auf Schnalzen fährt das Tier heftig in die Höhe; zu einer aktiven Fortbewegung ist es nicht zu veranlassen. Später kommen keine Krämpfe mehr zur Beobachtung, wohl aber leichte Bewegungen in den Extremitäten und Zittern. In diesem Stadium ist auch die (übrigens stets normal vorhandene) Reaktion auf Schnalzen herabgesetzt. Mit Eintritt der Reflexerhöhung werden die Muskeln der Extremitäten und des Schwanzes rigider und verharren in diesem Zustand während der ganzen Beobachtungszeit. Dieser Symptomenkomplex hält viele Stunden an — 10—12—18 Stunden. Dann erholt sich das Tier allmählich, oder es stirbt,

ohne dass irgend eine besondere Erscheinung auftritt. Die Sektion ergiebt nichts von Belang.

Der Propylenthioharnstoff wirkt im Vergleich zu den Pseudoharnstoffbasen erst in relativ grossen Dosen. Bei Eskulenten wirkten 0.05, bei mittelgrossen Ratten 0.1 noch nicht merklich, während die Pseudoharnstoffbasen in 10—15fach geringerer Menge bereits tötliche Dosis sind. Erst die doppelte Gabe liess die Erscheinungen deutlich zu Tage treten.

Das Studium des bisher nur wenig bekannten Trimethylenthioharnstoffs erschien, im Anschluss an die Versuche von F. Falke und von J. Gadamer über das Thiosinamin (l. c.), auch vom chemischen Standpunkte aus nicht ohne Interesse. Lag doch die Frage nahe, ob auch dieser, seiner Entstehungsweise nach unzweifelhaft symmetrisch konstituierte und dabei ringförmig gebundene Thioharnstoff, ebenso wie der Thioharnstoff, das Thiosinamin und andere nicht ringförmig gebundene Thioharnstoffe, noch unter geeigneten Bedingungen die Fähigkeit besitzt, in einer unsymmetrischen Form aufzutreten. Die Versuche, welche Herr Walter Schacht auf meine Veranlassung in dieser Richtung sowohl mit dem Trimethylenthioharnstoffe, als auch mit dem noch leichter zugänglichen Aethylenthioharnstoffe ausführte (s. unten), lassen keinen Zweifel darüber, dass auch diese ringförmig gebundenen Thioharnstoffe in zwei tautomeren Formen, einer symmetrischen (I) und einer unsymmetrischen (II), existieren:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ NH\text{—}CH^2 & N\text{——}CH^2 \\ \;| \qquad\quad | & \| \qquad\quad | \\ CS \qquad\; | & C\cdot SH \;\; | \\ \;| \qquad\quad | & | \qquad\quad | \\ NH\text{—}CH^2 & NH\text{—}CH^2 \end{array}$$

Aethylenthioharnstoff.

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & \text{II.} \\ NH\text{—}CH^2 & N\text{——}CH^2 \\ | \qquad\; | & \| \qquad\quad | \\ CS \quad CH^2 & C\cdot SH \; CH^2 \\ | \qquad\; | & | \qquad\quad | \\ NH\text{—}CH^2 & NH\text{—}CH^2 \end{array}$$

Trimethylenthioharnstoff.

Bei dem Aethylenthioharnstoff wurde speziell gezeigt, dass in der Silbernitratverbindung desselben das Silber an den Schwefel gebunden sein muss. Es ging dies aus der Thatsache hervor, dass das Einwirkungsprodukt des Jodmethyls auf jene Silbernitratverbindung sich als identisch erwies mit der Verbindung, die durch direkte Vereinigung von Aethylenthioharnstoff mit Jodmethyl resultierte, einem Körper, welcher sich als das Hydrojodid einer schwachen Base:

$$\begin{array}{l} N\text{———}CH^2 \\ \| \qquad\qquad | \\ C\cdot S\cdot CH^3 \; | \\ | \qquad\qquad | \\ NH\text{———}CH^2, \end{array}$$

charakterisierte.

Bei aller Aehnlichkeit, welche in dem Gesamtverhalten des Aethylenthioharnstoffs und Trimethylenthioharnstoffs mit dem Thiosinamin konstatiert werden konnte, stellte sich ein sehr bemerkenswerter Unterschied jedoch insofern heraus, als jene ringförmig gebundenen Thioharnstoffe nicht wie das Thiosinamin und andere alkylierte Thioharnstoffe mit offener Bindung, zu Pseudo-Thioharnstoffen umgelagert werden konnten.

---

80. Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff.

Von Dr. Walter Schacht, Apotheker aus Berlin.

I. Aethylenthioharnstoff.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde ein Aethylenthioharnstoff benutzt, welcher nach dem von A. W. Hofmann angegebenen Verfahren[1]) auf folgende Weise dargestellt war. Zu einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin wurde unter Umschwenken allmählich so viel Schwefelkohlenstoff zugefügt, dass ein Ueberschuss desselben vorhanden war. Es bildete sich hierbei eine gelbliche, anfangs zähe, amorphe Masse, welche nach Verlauf von etwa einer Viertelstunde erstarrt war. Dieselbe wurde zerkleinert, mit etwas Alkohol nachgewaschen und bei gelinder Temperatur in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten säulenförmige Krystalle aus, welche mit der Saugpumpe abgesogen, mit Alkohol nachgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden.

Diese Verbindung erwies sich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von A. W. Hofmann, als Aethylendiaminsulfokarbonat: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot CS_2$.

0,2634 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben, nach Carius mit Salpetersäurehydrat 3 Stunden auf 250° erhitzt, 0,9028 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_2H_4)(NH_2)_2 \cdot CS_2$
S. 47,03	47,05.

Wird dieser durch einfaches Zusammentreten von einem Molekül Aethylendiamin und einem Molekül Schwefelkohlenstoff gebildete Körper, welcher seiner Entstehung und seinem Verhalten nach wohl richtiger als Aminoäthyl-dithiokarbaminsäure:

1) Ber. d. chem. Ges. 1872.

$$\begin{matrix} & SH \\ & / \\ CS & \\ & \backslash \\ & NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \end{matrix}$$

anzusprechen sein dürfte, mit siedendem Wasser behandelt, so entsteht durch den Austritt von einem Molekül H_2S die Verbindung

$$C_3H_6N_2S,$$

welche A. W. Hofmann als Aethylenthioharnstoff kennzeichnete. Diese Umwandlung verläuft sehr glatt. Sobald aus der wässrigen Flüssigkeit kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, braucht dieselbe nur zum Erkalten bei Seite gesetzt zu werden, um direkt den Aethylenthioharnstoff in schönen, weissen, prismatischen Krystallen zu erhalten. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 197°, während A. W. Hofmann denselben bei 194° ermittelte.

Eine Schwefelbestimmung bewies, dass ich es mit reinem Aethylenthioharnstoff zu thun hatte.

0,2034 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Carius, im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäurehydrat 3 Stunden auf 250° erhitzt, 0,4664 g $BaSO_4$ = 0,0640 g S.

Gefunden:	Berechnet für: $C_3H_6N_2S$
S 31,48	31,37.

Der bei der Bildung des Aethylenthioharnstoffes sich vollziehende Prozess dürfte in folgender Weise zum Ausdruck gelangen:

$$\begin{matrix} SH \cdot H & NH \\ / & | \\ C{=}S & CH_2 \\ \backslash & | \\ NH{-}{-}{-} & CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} NH{-}{-}CH_2 \\ / \quad | \\ C{=}S \quad | \\ \backslash \quad | \\ NH{-}{-}CH_2 \end{matrix} + H_2S.$$

Verbindungen des Aethylenthioharnstoffes mit Metallsalzen.

A. W. Hofmann[1]) beschreibt bereits Doppelverbindungen des Aethylenthioharnstoffes mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Platinchlorid, ohne aber über ihre Darstellung nähere Angaben zu machen. Es lag nahe, diese salzartigen Verbindungen zur Charakterisierung des Aethylenthioharnstoffs nochmals darzustellen und auch die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge zu versuchen.

Aethylenthioharnstoff-Quecksilberchlorid. Eine Quecksilberchlorid-Doppelverbindung des Aethylenthioharnstoffs wurde von A. W. Hofmann erhalten, als er, in der Erwartung, ein dem Aethylsenföl analog zusammengesetztes Aethylensenföl zu gewinnen, das durch Mischen einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit Schwefel-

1) Ber. 1872. 242.

kohlenstoff und Verdunsten derselben gewonnene Aethylendiaminsulfokarbonat durch Kochen mit Quecksilberchloridlösung zu zersetzen suchte. A. W. Hofmann erhielt hierbei stets eine Verbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit drei Molekülen Quecksilberchlorid, spricht aber die Ansicht aus, dass solche Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung existieren. Um hierüber Aufschluss zu erlangen und die von A. W. Hofmann dargestellte Quecksilberchloridverbindung direkt aus den Komponenten zu erhalten, bereitete ich eine wässrige Lösung des Aethylenthioharnstoffes im Verhältnis von 1 : 10 und versetzte dieselbe mit einer stark verdünnten Quecksilberchloridlösung. Es trat hierbei zunächst eine milchige Trübung ein, die anfänglich wieder verschwand, bis bei weiterem Zusatze von Quecksilberchlorid ein krystallinischer, weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag entstand, welcher nach dem Absaugen aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert wurde. Diese Doppelverbindung resultierte hierbei in Gestalt von sehr kleinen, weissen Nadeln.

Zur Analyse benutzte ich eine essigsaure Lösung, aus welcher ich das Quecksilber als Schwefelquecksilber fällte, dasselbe dann in bromhaltiger Salzsäure nochmals auflöste und Hg noch einmal mit H_2S ausschied.

0,2630 g Substanz ergaben 0,1753 g HgS.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2(HgCl_2)_3$
Hg 58,73 %	59,00.

In das Filtrat der ersten HgS-Fällung leitete ich zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes längere Zeit Kohlensäureanhydrid ein. Beim Zusatz von Silbernitratlösung entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der plötzlich dick und zähe wurde. Offenbar hatte sich hier neben dem ausgeschiedenen Chlorsilber gleichzeitig eine Verbindung von Silbernitrat mit Aethylenthioharnstoff gebildet, vielleicht auch hatte eine Einwirkung des Aethylenthioharnstoffes auf das gebildete Chlorsilber stattgefunden.

Da sich obiges Filtrat somit zur Chlorbestimmung als untauglich erwies, wurde eine neue Menge der Verbindung mit entwässertem, chlorfreien Natriumkarbonat geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor in der üblichen Weise bestimmt.

0,2021 g Substanz lieferten hierbei 0,1798 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2(HgCl_2)_3$
Cl. 20,85 %	20,94.

Auf obige Weise war somit dieselbe Verbindung entstanden, welche A. W. Hofmann zufällig bei der Zersetzung des Aethylendiaminsulfokarbonates mit Quecksilberchlorid erhalten hatte. Doppelverbindungen mit einem anderen molekularen Verhältnis der Komponenten konnten nicht dargestellt werden.

Aethylenthioharnstoff-Silbernitrat. Doppelverbindungen von Silbernitrat und Aethylenthioharnstoff sind von A. W. Hofmann bereits dargestellt, jedoch nicht näher untersucht worden. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff mit Silbernitrat entsteht anfänglich ein opalisierendes Liquidum, das aber sehr bald zu einer Gallerte von opodeldokartiger Beschaffenheit erstarrte, die bei weiterem Zusatz von Silbernitrat jedoch wieder dünnere Konsistenz annimmt. Bei längerem Stehen bilden sich in dieser Masse Büschel kleiner, seidenglänzender Nadeln, welche in die übrige Masse eingebettet sind. Beim Erhitzen mit viel heissem Wasser fand eine vollständige Lösung statt; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von weissen, glänzenden Nadeln, die sich jedoch nur von geringer Beständigkeit erwiesen, da sie, vielleicht infolge der Bildung von Schwefelsilber, bald eine graue Färbung annahmen. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die mit wenig verdünnter Salpetersäure angesäuerte Aethylenthioharnstofflösung mit Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt worden war, wurde dagegen aus der anfangs ebenfalls gallertartig verdickten Flüssigkeit eine Krystallisation von gleichem Aussehen, aber vollkommener Beständigkeit erhalten.

Der durch direktes Glühen im Wasserstoffstrome bestimmte Silbergehalt des Präparates ergab aus

0,1645 g Substanz 0,0659 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für: $C_3H_6N_2S \cdot AgNO_3$
Ag 40,06 %	39,71.

Es lag demnach eine Verbindung von gleichen Molekülen Silbernitrat und Aethylenthioharnstoff vor, für deren Reindarstellung die Anwesenheit von etwas freier Salpetersäure erforderlich zu sein scheint.

Beim Zusatz von Silbernitratlösung zu alkoholischer Aethylenthioharnstofflösung nahm der entstehende Niederschlag ebenfalls gallertartige Konsistenz an; beim Umkrystallisieren desselben resultierte ein Präparat von der gleichen Beschaffenheit wie das aus wässriger Lösung erhaltene.

Aethylenthioharnstoff-Platinchlorid. Beim Versetzen einer wässrigen Aethylenthioharnstofflösung mit Platinchlorid erhielt A. W. Hofmann[1]) selbst bei grösster Verdünnung ein hellgelbes amorphes Platinsalz, welches 100^0 ohne Zersetzung vertrug. Meine diesbezüglichen Versuche ergaben das gleiche Resultat.

Das hellgelbe, amorphe Salz — 0,2341 desselben ergaben 0,0845 g Pt. — enthält 36,10 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2\,PtCl_4$
Pt. 36,10	36,32.

1) Ber. 1872. 244.

A. W. Hofmann berichtet an derselben Stelle noch von einem anderen Platinsalze desselben Körpers, welches sich von dem obigen durch einen Mehrgehalt von zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Er erhielt dasselbe zufällig, als er den Aethylenthioharnstoff mittelst Schwefelsäure zu zersetzen versuchte. A. W. Hofmann erhitzte den Aethylenthioharnstoff mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure, verdünnte die Lösung mit Wasser und erhielt beim Versetzen mit Platinchlorid ein in langen, prachtvollen Nadeln krystallisierendes, schwerlösliches Salz, von dem er anfänglich annahm, dass es einer neuen Base angehöre, welches aber bei der Analyse sich als Salz des ursprünglichen Körpers erwies:

$$(C_3H_6N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4.$$

Beim Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhielt A. W. Hofmann eine Lösung, aus welcher durch Platinchlorid das ursprüngliche amorphe Salz wieder resultierte. Auch beim Verdampfen jener Lösung blieb der ursprüngliche Aethylenthioharnstoff zurück. Da es durch dieses Verhalten noch nicht ausgeschlossen war, dass dieses Platinsalz sich von einem isomeren, umgelagerten Aethylenthioharnstoff ableitete, habe ich mich bemüht, speziell dieses Doppelsalz zu gewinnen. Alle Versuche, welche ich unter den verschiedensten Bedingungen anstellte, um dieses Salz zu erhalten, schlugen jedoch fehl.

Die Entwicklung des Geruches nach schwefliger Säure beginnt, wenn das Gemisch aus Aethylenthioharnstoff und konz. Schwefelsäure ungefähr die Temperatur von 110° erreicht hat; bei weiterem Erhitzen bis zu 130° wird dieselbe lebhafter, bis bei höherer Temperatur, unter Braunfärbung der Masse, Zersetzung eintritt. Es wurde daher versucht, die konz. Schwefelsäure längere Zeit bei 120° auf den Aethylenthioharnstoff einwirken zu lassen und zu diesem Zwecke das in einem Kölbchen mit aufgesetztem Trichter befindliche Gemisch auf dem Drahtnetz längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Beim Zufügen von Wasser und Platinchlorid entstand jedoch auch in diesem Falle nur ein amorphes Salz, welches zwar eine etwas dunklere Färbung als das direkt erhaltene zeigte, aber denselben Platingehalt wie jenes besass:

0,2184 g hinterliessen beim Glühen 0,0794 g Pt = 36,35 % Pt.

Auch von einem Präparate, welches unter Zusatz von starker Salzsäure in der Siedehitze dargestellt war, ergab die Platinbestimmung aus

0,2040 g des Salzes 0,0768 g Pt,

einem Gehalte von 36,40 % Pt entsprechend. Die Formel $(C_3H_6N_2S)_2PtCl_4$ verlangt 36,20, die Formel $(C_3H_6N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$ 32,2 % Pt.

Aethylenthioharnstoff-Goldchlorid. Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff tropfenweise eine Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein fleischroter, dichter Niederschlag, der sich beim Umschütteln allmählich unter völliger Entfärbung wieder auflöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach längerem Stehen im Exsiccator sehr feine, seidenglänzende, rein weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bisweilen auch flache, stäbchenförmige, durchsichtige Krystalle ab, die sich bei der Analyse von gleicher Zusammensetzung erwiesen. Das Einengen der Lösung dieses Goldsalzes muss bei möglichst geringer Wärme vorgenommen werden, da es sich sonst leicht unter reichlicher Abscheidung von metallischem Golde zersetzt. Am besten verfährt man bei der Darstellung dieses Doppelsalzes, dass man der Aethylenthioharnstofflösung nur so lange Goldchloridlösung tropfenweise hinzufügt, als der hierdurch jedes Mal hervorgerufene Niederschlag sich in der Kälte oder bei nur gelindem Erwärmen noch wieder auflöst. Wendet man einen Ueberschuss von Goldchlorid an, so scheidet sich, auch bei gelindem Erwärmen, metallisches Gold aus.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,2500 g des Salzes 0,1126 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$
Au 45,04	45,07.

Der Chlorgehalt wurde durch Glühen des Salzes mit entwässertem, chlorfreiem Natriumkarbonat ermittelt.

0,1926 g Substanz ergaben 0,0679 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$
Cl 8,61 %	8,14.

Diese Daten weisen darauf hin, dass wir es hier mit einer Auroverbindung zu thun haben, die sonderbarer Weise gänzlich ungefärbt ist. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Prikrinsäure, so erhält man ein schön glänzendes Pikrat, von welchem eine Goldbestimmung aus

0,1976 g Salz 0,0612 g Au lieferte.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2AuO(NO_2)_3C_6H_2$
Au 30,97	31,26.

Bei der Einwirkung von Goldchlorid auf Thiosinamin erhielt Falke[1]) ebenfalls rötliche Niederschläge, welche sich bald wieder auflösten; doch trat hierbei keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, vielmehr wurden mehr oder weniger tief gelbgefärbte Lösungen erhalten, aus welchen kein charakterisierbares Doppelsalz isoliert werden konnte. Der Aethylenthioharnstoff zeigt demnach in seinem Verhalten gegen

[1]) Falke: Dissertationsschrift. S. 26.

Goldchlorid ein von dem des Thiosinamins wesentlich abweichendes Verhalten und entspricht vielmehr in dieser Beziehung dem Thioharnstoff, von welchem Reynold[1]) ein der Goldsalzverbindung des Aethylenthioharnstoffes völlig analog zusammengesetztes Präparat von der Formel $(CSN_2H_4)_2AuCl$ in Form von perlglänzenden Krystallen erhalten hat.

Aethylenthioharnstoff-Chlorsilber. Wie mit Silbernitrat, so geht auch mit Chlorsilber der Aethylenthioharnstoff eine Verbindung ein. Zu ihrer Darstellung fügte ich zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von Aethylenthioharnstoff in kleinen Mengen so lange Chlorsilber hinzu, als dasselbe noch gelöst wurde. Die erhaltene Flüssigkeit wurde sodann auf ein geringes Volumen eingedampft. Nach längerem Stehen derselben im Exsiccator schieden sich schöne, glänzende, silberweisse Nadeln aus, während sich bei langsamem Verdunsten im Exsiccator über Aetzkalk wasserhelle, derbe Krystallmassen bildeten.

Den Silbergehalt dieser Verbindung ermittelte ich in der Weise, dass ich eine gewogene Menge mit starker Salpetersäure zum Sieden erhitzte, bis die organische Substanz vollständig zerstört war und nach darauf folgendem Zusatze von Wasser und erneutem Aufkochen sich das Chlorsilber in feiner Verteilung schnell absetzte. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde alsdann in der üblichen Weise weiterbehandelt.

0,2426 g des Präparates ergaben 0,077 AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_3AgCl$
Ag 24,15	24,03.

Falke erhielt beim Kochen der Thiosinaminsilbernitratverbindung mit 20 % Salzsäure ein Präparat, welches eine aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende Verbindung war. Demgegenüber erweist sich die Verbindung des Aethylenthioharnstoffes mit Chlorsilber als eine Doppelverbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit einem Molekül Aethylenthioharnstoffchlorsilber.

Aethylenthioharnstoff-Kupferchlorür. Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Aethylenthioharnstoffs Kupferchloridlösung, so entsteht anfänglich eine grünlichbraune Trübung, welche aber wieder verschwindet, bis sich bei weiterem Zusatz ein voluminöser, zäher Niederschlag von weissbläulicher Farbe abscheidet. Das erhaltene Präparat, welches nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine glasartige Masse ohne erkennbare Krystalle bildete, war von fast weisser Farbe, färbte sich jedoch schon bei 100° bräunlich und entwickelte bei noch höherer Temperatur einen Geruch nach schwefliger Säure.

---

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 150. 232.

Zum Zwecke der Analyse wurde es daher über Schwefelsäure getrocknet und mit chlorfreiem, entwässerten Natriumkarbonat geglüht. Nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser wurde das ausgeschiedene Kupferoxyd auf einem kleinen Filter gesammelt, in Salzsäure gelöst und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf es als Kupfersulfür zur Wägung gebracht wurde.

0,1890 g der Verbindung lieferten 0,0739 g Cu_2S.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2Cu_2Cl_2$
Cu 31,16 %	Cu 31,42.

Zur Chlorbestimmung wurde eine neue Menge des Präparates ebenfalls mit chlorfreiem Natriumkarbonat geglüht. Es gaben hierbei 0,1818 g des Salzes 0,1312 g AgCl, was einem Gehalte von 17,85 % Cl entsprechen würde.

Die für Chlor und Kupfer gefundenen Werte entsprechen einer Verbindung von zwei Molekülen Aethylenthioharnstoff mit einem Molekül Kupferchlorür $(C_3H_6N_2S)_2Cu_2Cl_2$.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
Cu 31,16	31,42
Cl 18,05	17,70.

A e t h y l e n t h i o h a r n s t o f f - Q u e c k s i l b e r c y a n i d. Die ursprüngliche neutrale Lösung des Aethylenthioharnstoffes nimmt beim Versetzen mit einer Lösung von Quecksilbercyanid alkalische Reaktion an und scheidet schön glänzende, weisse Krystalle aus, welche in Form und Aussehen denjenigen des Quecksilbercyanids ähnlich sind. Das Salz ist etwas hygroskopisch; es zersetzt sich bei 100° unter Schwärzung, während es, über Schwefelsäure getrocknet, unverändert bleibt und nichts an Gewicht verliert.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Quecksilber und Schwefel wurden zwecks Zerstörung der organischen Substanz 0,2083 g des Salzes mit Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres wurde ein Reaktionsprodukt gefunden, welches aus einer Flüssigkeit und einer darin verteilten, weissen, pulvrigen Substanz bestand, welche sich nach reichlicher Zugabe von Wasser vollständig auflöste. In der so erhaltenen Flüssigkeit wurde das Quecksilber als HgS, der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt. Es lieferten

0,2083 g Substanz 0,1058 HgS und 0,0224 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2Hg(CN)_2$
Hg 43,72	43,90
S 14,00	14,03.

Das Kupferchlorür- und Quecksilbercyanidsalz des Aethylenthioharnstoffes zeigen sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer äusseren Beschaffenheit grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Thiosinamins, welche G a d a m e r[1]) ausführlich beschreibt.

---

[1]) Archiv d. Pharm. 1895.

Einwirkung von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer auf Aethylenthioharnstoff.

Die Aehnlichkeit, welche der Aethylenthioharnstoff mit dem Thiosinamin in seinem Verhalten gegen Metallsalze zeigte, liess erwarten, dass er ebenso wie dieses auch auf die Metalle selbst eine Einwirkung ausüben würde. Beim Verreiben von Aethylenthioharnstoff im Ueberschuss mit metallischem Quecksilber unter Zusatz von etwas verdünntem Alkohol, nahm in der That das Gemisch sehr bald alkalische Reaktion an. Dasselbe wurde daher längere Zeit unter häufigem Verreiben stehen gelassen, alsdann mit verdünntem Alkohol ausgezogen und die erhaltene, alkalisch reagierende Lösung der Krystallisation überlassen. Es schieden sich hierbei zunächst flache, durchsichtige Krystalle von ungleicher Form aus, die an ihrem Schmelzpunkt als unveränderter Aethylenthioharnstoff erkannt wurden. Eine zweite Krystallisation lieferte Krystalle von der gleichen Beschaffenheit; schliesslich blieb nur eine nach längerem Stehen firnisartig erstarrende Masse zurück, welche keine krystallinische Struktur mehr annahm. In gleicher Weise wie Quecksilber wirken auch molekulares Silber und fein verteiltes Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben, unter Zusatz von etwas verdünntem Alkohol, auf den Aethylenthioharnstoff ein, indem sich auch hier alkalisch reagierende Verbindungen bilden. Doch scheint bei Silber und Kupfer die Einwirkung eine weniger starke zu sein, als beim Quecksilber; eine Abscheidung von Schwefelmetall, wie sie von Gadamer bei dem Thiosinamin beobachtet worden war, war hierbei nicht zu bemerken. Aus den Einwirkungsprodukten beider Metalle wurden, nachdem sie längere Zeit sich selbst überlassen waren, alkoholische Auszüge erhalten, welche beim freiwilligen Verdunsten zunächst nur Krystallisationen von unverändertem Aethylenthioharnstoff lieferten und schliesslich ebenfalls dicke, firnisartige Massen hinterliessen, welche zu einer Analyse nicht verwertbar waren.

In allen drei alkoholischen Auszügen waren jedoch die Metalle durch die Reaktionen der qualitativen Analyse unzweifelhaft nachweisbar, so dass eine Einwirkung auf den Aethylenthioharnstoff in ähnlichem Sinne, wie Gadamer[1]) es bei dem Thiosinamin beobachtet hatte, erfolgt sein musste. Auch gaben die Auszüge, mit Pikrinsäurelösung versetzt, wolkige Niederschläge. Durch dieses Verhalten des Aethylenthioharnstoffes gegen die Metalle selbst erhält die Annahme, dass demselben in seinen Metallverbindungen die unsymmetrische Formel zukommen müsse, eine wesentliche Stütze, denn nur bei einem die

[1]) Archiv d. Pharm. 1895. 667.

Merkaptangruppe SH enthaltenden Körper lassen sich die gemachten Beobachtungen auf eine leichte und wahrscheinliche Weise erklären. Die hierbei entstandenen Aethylenthioharnstoffmetallverbindungen scheinen unter diesen Bedingungen zunächst in einem Ueberschuss von Aethylenthioharnstoff gelöst zu bleiben.

Konstitution der Metallsalzverbindungen des Aethylenthioharnstoffes.

Da der Aethylenthioharnstoff in seinen salzartigen Verbindungen mit Metallsalzen, wie aus vorstehendem ersichtlich, mehrfach Aehnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Thiosinamins aufweist, so liegt es nahe anzunehmen, dass die Metallsalzverbindungen desselben auch ähnlich konstituiert sind wie jene und dem Aethylenthioharnstoffe darin, wie dem Thioharnstoffe und dem Thiosinamin, eine unsymmetrische Formel zukommen müsse.

Für den Aethylenthioharnstoff lassen sich folgende zwei Formeln aufstellen:

I. Die symmetrische II. Die unsymmetrische

$$\begin{array}{lcl} NH & — & CH_2 \\ | & & | \\ C=S & & | \\ | & & | \\ NH & — & CH_2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{lcl} N & — & CH_2 \\ \| & & | \\ C—S—H & & | \\ | & & | \\ NH & — & CH_2. \end{array}$$

Von der symmetrischen Formel I ausgehend, liessen sich die Metallverbindungen nur nach der von Goldschmidt und Meissler aufgestellten Theorie, nach welcher die Tautomerie stickstoffhaltiger Verbindungen durch die auf sie in Lösuug einwirkenden Verbindungen hervorgerufen werde, welche nicht als solche, sondern als freie Jonen auf dieselben einwirkten, herleiten.

$$\begin{array}{c} Ag \\ NO_3 \end{array} + \begin{array}{lcl} HN & — & CH_2 \\ | & & | \\ C=S & & | \\ | & & | \\ HN & — & CH_2 \end{array} = \begin{array}{lcl} & HN & — & CH_2 \\ Ag \cdots & | \cdots & & | \\ \overline{NO_3} \cdots & C—S— & & | \\ & \| & & | \\ H \vdots & N & — & CH_2. \end{array}$$

Rathke[1]) hatte den Beweis für die Annahme, dass das Metall in den Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen direkt an den Schwefel gebunden sei, in der Weise geführt, dass er auf die Silberverbindung Jodaethyl einwirken liess. Hierbei erhielt er eine Verbindung, in welcher an Stelle des Metalles Aethyl eingetreten war. Gadamer[2]) verfuhr bei dem Thiosinamin in analoger Weise und erhielt eine der von Rathke erhaltenen entsprechend zusammengesetzte

---

[1]) Ber. 1884. I. 308.

[2]) Archiv d. Pharm. 1895. 660.

Verbindung, welche sich als vollständig identisch mit einer durch Einwirkung von Jodaethyl auf Thiosinaminchlorsilber entstandenen erwies. Es schien deshalb von Interesse zu sein, zu erfahren, ob auch bei dem Aethylenthioharnstoffe dieselben Verhältnisse obwalten würden. Zu diesem Zwecke wurden 2 g der aus gleichen Molekülen Aethylenthioharnstoff und Silbernitrat bestehenden Verbindung mit wenig Methylalkohol angerieben, in eine Druckflasche gespült, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und eine Stunde lang im Dampfbade auf 100° erhitzt. Da sich hierbei nur eine teilweise Einwirkung geltend gemacht hatte, wurde das Erhitzen noch 4 Stunden lang bei der gleichen Temperatur fortgesetzt. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus einer rotbraunen Flüssigkeit und einem in eine amorph aussehende Masse eingebetteten Krystallbrei. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit wurde die feste Masse mit Wasser digeriert, wobei sich zunächst ein schmutzig-brauner Niederschlag bildete, welcher beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich gelb wurde, während die Flüssigkeit sich mehr und mehr entfärbte und nach Zugabe von Chlorsilber schliesslich vollständig farblos wurde. Ein Teil derselben wurde nun zur Darstellung des Goldsalzes verwendet; dasselbe krystallisierte in schönen, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 194° lag.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,2221 g des Salzes 0,0961 g Au, was einem Gehalte von 43,26 % entspricht.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl)AuCl_3$
Au 43,26	43,32.

Das vorliegende Salz ist identisch mit dem, welches durch direkte Einwirkung von Jodmethyl auf den Aethylenthioharnstoff, nach Umsetzung mit Chlorsilber, durch Goldchlorid erhalten wird (s. unten). Um die Identität der in obiger Weise dargestellten Verbindung mit der aus dem direkten Einwirkungsprodukt des Jodmethyls auf den Aethylenthioharnstoff gewonnenen noch weiter festzustellen, wurde ein Teil des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so von Metall befreite Lösung zur Krystallisation gebracht. Die hierbei erhaltenen Krystalle von Aethylenthioharnstoff-Methylchlorid schmolzen bei ca. 92°.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodaethyl auf Aethylenthioharnstoff.

Um zunächst die Einwirkung der Halogenverbindungen einwertiger Alkoholradikale auf den Aethylenthioharnstoff zu studieren und mit obigem Reaktionsprodukte zu vergleichen, wurden 2 g desselben in Methylalkohol gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und die Mischung in einer Druckflasche bei 100° zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Es resultierte hierbei ein gleichmässiges Liquidum, welches,

bei gelinder Temperatur eingedampft, schön ausgebildete, wasserhelle, sechsseitige Säulen ergab. Diese Krystalle waren in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich, in Chloroform aber unlöslich; sie schmolzen bei 145°.

Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung lieferte aus 0,1346 g des Präparates 0,1317 AgJ, welche 52,87 % J entsprechen.

Um den Gehalt an Jod und Schwefel gleichzeitig zu bestimmen, wurden ferner nach Carius 0,1826 g im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf 200° erhitzt.

0,1826 g Substanz lieferten 0,1751 g AgJ.

Gefunden:	Ber. für: $C_3H_6N_2S \cdot CH_3J$
J 51,87 %	52,05.

Als im Filtrate vom ausgeschiedenen Halogensilber der Schwefel bestimmt werden sollte, zeigte es sich, das derselbe erst zum geringsten Teile oxydiert war. Es wurde daher eine neue Menge 5 Stunden lang nach Carius im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäurehydrat auf 250° erhitzt und hierbei aus 0,2402 g der Verbindung 0,2305 g $BaSO_4$ = 13,17 % Schwefel erhalten.

Gefunden:	Ber. für: $C_3H_6N_2S \cdot CH_3J$
S 13,17	13,11.

Es hatte somit zwischen dem Aethylenthioharnstoff und dem Jodmethyl eine direkte Addition stattgefunden.

Ein Teil des erhaltenen, etwas hygroskopischen Präparates wurde behufs Umwandlung in die entsprechende Chlorverbindung mit Chlorsilber digeriert. Das Filtrat gab auf Zusatz von Pikrinsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert, glänzende, gelbe Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt bei 180° lag.

Auf Zusatz von Platinchlorid schieden sich aus der eingedampften Lösung kleine, rote Krystalle aus, die bei 178° schmolzen.

Eine Platinbestimmung ergab aus 0,2076 g des Salzes 0,0628 g Pt.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt 30,25	30,31.

Goldchlorid verursachte ebenfalls eine Fällung, die sich beim Erwärmen wieder auflöste und eine Krystallisation feiner, gelber Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt bei 194° lag.

0,1191 g hinterliessen beim Glühen 0,0512 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl)AuCl_3$
Au 42,98	43,32.

Die aus dem Einwirkungsprodukt des Jodmethyls durch Umsetzen mit Chlorsilber erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung

$C_3H_6N_2S \cdot CH_3Cl$ krystallisierte in sehr schön ausgebildeten rhombischen Krystallen, welche luftbeständig waren und deren Schmelzpunkt bei 92° gefunden wurde.

In gleicher Weise wie Jodmethyl wirkt auch Jodaethyl auf den Aethylenthioharnstoff ein, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit Jodaethyl in einer Druckflasche mehrere Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt. Diese Verbindung ist aber von viel geringerer Beständigkeit wie das Aethylenthioharnstoffmethyljodid. Da die Aethylverbindung bedeutend hygroskopischer ist als das entsprechende Methylderivat, so konnte dieselbe nur dadurch in schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden, dass das der Druckflasche entnommene Reaktionsgemisch, mit Aether überschichtet, zur langsamen Diffusion bei Seite gestellt wurde. Auch hierbei schieden sich die Krystalle der neuen Verbindung erst nach längerem Stehen aus. Der Schmelzpunkt derselben konnte nicht genau bestimmt werden; er lag ungefähr bei 157°.

0,2752 g des Präparates gaben 0,2511 AgJ und 0,2570 g, nach Carius im zugeschmolzenen Rohre auf 250° fünf Stunden lang erhitzt, lieferten 0,2398 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S)C_2H_5J$
J 49,30	49,22
S 12,70	12,40.

Die mit Chlorsilber bis zur völligen Eliminierung des Jods digerierte Lösung der Verbindung gab mit Pikrinsäure ebenfalls einen Niederschlag und gab auch, mit Platin- und Goldchlorid versetzt, schön krystallisierende Salze.

Das Aethylenthioharnstoffaethylchlorid-Platinchlorid, aus kleinen, rechteckförmigen Krystallen bestehend, schmolz bei 174°.

0,2101 g hinterliessen beim Glühen 0,0607 g Pt.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt 28,89	29,05.

Das Goldsalz krystallisierte in schönen, gelben Nadeln und hatte den Schmelzpunkt 142°.

0,1408 g gaben 0,0588 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S \cdot C_2H_5Cl)AuCl_3$
Au 41,75	41,86.

Um über die Konstitution der erhaltenen Verbindungen genaueren Aufschluss zu erhalten, versuchte ich, aus ihnen die freie Base zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g des in wohlausgebildeten Säulen erhaltenen Einwirkungsproduktes des Jodmethyls auf den

Aethylenthioharnstoff in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, in einem Scheidetrichter mit Aether geschüttelt und derselbe sodann verdunstet. Es blieb eine, im Geruche an den Tetraaethylthioharnstoff erinnernde, stark alkalisch reagierende, dick fliessende Masse zurück. Dieselbe war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, erteilte denselben aber ihren Geruch. Der im Destillationskolben gebliebene Rückstand wurde mit Salzsäure sauer gemacht und gab auf Zusatz von Goldchlorid dasselbe Goldsalz vom Schmelzpunkt 194⁰, welches früher erhalten worden war.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die oben beschriebenen Einwirkungsprodukte der Jodalkyle als die jodwasserstoffsauren Salze einer Base von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{lll} NH & \text{———————} & CH_2 \\ | & & | \\ C\text{—}S\text{—}CH_3 & & | \\ \| & & | \\ N & \text{———————} & CH_2 \end{array}$$

anzusehen sind. Eine Erklärung findet hierdurch ferner, nach den Ausführungen Gadamers über das Thiosinamin, auch das Verhalten des Aethylenthioharnstoffes selbst. Derselbe reagiert neutral und vermag daher ebensowenig wie das Thiosinamin direkt mit Säuren Salze zu bilden. Die beiden in ihm enthaltenen Stickstoffgruppen sind durch die elektronegative SH-gruppe neutralisiert. Durch Sättigung derselben mit Metall oder Alkyl wird der basische Charakter der Stickstoffgruppen wieder zur Geltung gebracht, und es entsteht so eine, zum Unterschiede von dem Aethylenthioharnstoff, durch Pikrinsäure fällbare Verbindung mit ausgesprochen basischen Eigenschaften. Da ausserdem, wie wir früher gesehen haben, es gelang, in der Silbernitratverbindung des Aethylenthioharnstoffes das Metall durch Alkyl zu ersetzen und beim Behandeln des Aethylenthioharnstoffmethyljodids mit Chlorsilber dieselbe Verbindung entstand wie aus dem direkten Einwirkungsprodukte des Jodmethyls auf Aethylenthioharnstoff, so geht hieraus hervor, dass in der Silbernitratverbindung und vermutlich auch in den übrigen Metallsalzverbindungen des Aethylenthioharnstoffes Produkte von salzartigem Charakter vorliegen, in denen das Metall direkt an den Schwefel, der in diesem Falle in Form einer SH-gruppe vorhanden sein muss, angelagert ist.

Dem Aethylenthioharnstoff-Silbernitrat dürfte daher die Formel:

$$\begin{array}{lll} N & \text{——————} & CH^2 \\ \| \quad /H & & | \\ C\cdot S\text{—}Ag & & | \\ | \quad \backslash NO^3 & & | \\ NH & \text{——————} & CH^2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{lll} N & \text{——————} & CH^2 \\ \| & & | \\ C\cdot S\cdot Ag & & | \\ | & & | \\ NH & \text{——————} & CH^2,\ HNO^3 \end{array}$$

zukommen; der Aethylenthioharnstoff selbst würde hier somit unsymetrisch konstituiert sein.

Beide Formeln erscheinen nach dem Verhalten des Aethylenthioharnstoffsilbernitrats und auch des Aethylenthioharnstoffgoldchlorürs gegen Pikrinsäure, welches dem des Thiosinaminsilbernitrates ähnlich ist, gleichberechtigt. Sowohl die Gold- als die Silberverbindung geben mit Pikrinsäure Niederschläge, von denen sich derjenige der Goldverbindung aus heissem Wasser umkrystallisieren liess, während der andere einen dichten krystallinischen Niederschlag bildete.

Die Silber- und Goldbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die zerriebene Substanz vorsichtig erst für sich, dann im Wasserstoffstrome bis zum konstanten Gewicht geglüht wurde. Hierbei lieferten 0,1758 g der Silberverbindung 0,0438 g Silber.

Gefunden:	Ber. für: $C_3H_5N_2SAgC_6H_2(NO_2)_3OH$
Ag 24,42	24,65

und 0,1976 g des Goldpikrates hinterliessen 0,0612 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $\left.\begin{array}{l} C_3H_6N_2S \\ C_3H_6N_2S \end{array}\right\} (AuO(NO_2)_3C_6H_2$
Au 30,97	31,26.

Es tritt demnach in beiden Fällen unter Abspaltung eines Moleküles Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure ein Molekül Pikrinsäure in die Verbindungen ein. Der Vorgang lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen, z. B.

$$\begin{array}{l} N\text{———}CH_2 \\ |\quad /H \\ C{-}S{-}Ag \\ |\quad \backslash NO_3 \\ NH\text{———}CH_2 \end{array} + C_6H_2(NO_2)_3OH = \begin{array}{l} N\text{————}CH_2 \\ \|\quad /H \\ C{-}S{-}Ag \\ |\quad \backslash O(NO_2)_3C_6H_2 \\ NH\text{————}CH_2 \end{array} + HNO_3$$

$$\text{oder}\ \begin{array}{l} N\text{———}CH_2 \\ \| \\ C{-}S{-}Ag \\ | \\ NH\text{———}CH_2 \cdot HNO_3 \end{array} + C_6H_2(NO_2)_3OH = \begin{array}{l} N\text{———}CH_2 \\ \| \\ C{-}S{-}Ag \\ | \\ NH\text{———}CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH. \end{array} + HNO_3$$

Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylenthioharnstoff.

Um festzustellen, ob sich die Einwirkung von Halogenverbindungen zweiwertiger Radikale analog derjenigen der einwertigen gestalten würde, liess ich auf 2 g Aethylenthioharnstoff Aethylenbromid im Ueberschuss in einer Druckflasche bei 100° zwei Stunden lang einwirken; das Reaktionsgemisch wurde hierauf bei gelinder Temperatur bis zur Entfernung des überschüssigen Aethylenbromids erwärmt. Nach längerem Stehen schied sich aus demselben eine braungefärbte Krystall-

masse aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser braune, durchsichtige Nadeln lieferte, welche sich ohne zu schmelzen zersetzten.

Die wässrige Lösung gab mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid dicke, wolkige Niederschläge.

Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung aus 0,2040 g ergab 0,1950 g AgBr, entsprechend einem Gehalte von 40,67 % Br.

Erhitzen nach Carius im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden lang bei 200° genügte nicht, um sämtlichen Schwefel zu oxydieren. Dies gelang erst durch 5stündiges Erhitzen auf 250°.

0,2429 g lieferten 0,2850 g $BaSO_4 = 16,11$ % S.

Die Elementaranalyse ergab aus 0,2190 g Substanz

$$0,0794\ g\ H_2O = 0,00871\ g\ H = 3,97\ \%\ H$$
$$0,2010\ g\ CO_2 = 0,0548\ g\ C = 25,03\ \%\ C.$$

	Gefunden:				Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2C_2H_4Br_2$
	I	II	III	IV	
C	25,05	—	—	24,53	24,48
H	3,97	—	—	3,79	4,08
S	—	16,11	—	—	16,32
Br	—	—	40,67	—	40,81

Das Gold- und Platinsalz, welche aus dem mit Chlorsilber umgesetzten Präparate erhalten wurden, waren von amorpher Beschaffenheit und liessen sich nicht umkrystallisieren.

Das hellgelbe Goldsalz gab aus 0,2190 g 0,0944 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2C_2H_4Cl_2(AuCl_3)_2$
Au 43,10	43,23

und 0,2340 g des dunkelbraunen Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0711 Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_3H_6N_2S)_2C_2H_4Cl_2PtCl_4$
Pt 30,38	30,50.

Der Vorgang, welcher sich bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf den Aethylenthioharnstoff vollzieht, dürfte sich nach Analogie der Einwirkung des Jodmethyls und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass durch Silbernitrat beide Bromatome eliminiert werden, durch folgende Gleichung veranschaulichen lassen:

$$\begin{array}{l} H_2C{-}NH \\ \;|\qquad\;\; | \\ \;|\qquad C{-}S{-}H \\ \;|\qquad\;\; \| \\ H_2C{-}N \\ H_2C{-}N \\ \;|\qquad\;\; \| \\ \;|\qquad C{-}S{-}H \\ \;|\qquad\;\; | \\ H_2C{-}NH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2Br \\ \;| \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{l} H_2C{-}NH \\ \;|\qquad\;\; | \\ \;|\qquad C{-}S{-}CH_2 \\ \;|\qquad\;\; \| \qquad\;\; | \\ H_2C{-}N \qquad\quad\; | \\ H_2C{-}N \qquad\quad\; | \\ \;|\qquad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \;|\qquad C{-}S{-}CH_2 \\ \;|\qquad\;\; | \\ H_2C{-}NH \end{array} \; 2\,HBr.$$

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aethylenthioharnstoff.

Um zu versuchen, ob sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff aus dem Aethylenthioharnstoff durch Atomwanderung im Molekül ein umgelagerter isomerer Körper darstellen lassen würde, ähnlich wie dies von Gabriel[1]) bei dem Thiosinamin erreicht wurde, erhitzte ich Aethylenthioharnstoff mit rauchender Salzsäure, welche vorher mit gasförmigem Chlorwasserstoff noch gesättigt war, in einer Druckflasche 3 Stunden lang bei 100^0. Während in der Kälte keinerlei Einwirkung zu bemerken war, trat in der Wärme schnell Lösung ein unter Abscheidung von etwas Schwefel und unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelwasserstoff.

Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich krystallinische, stark glänzende Blättchen ab, welche sich durch ihren bei 197^0 liegenden Schmelzpunkt als unverändeter Aethylenthioharnstoff erwiesen. Das Filtrat hiervon, welches durch Eindampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit und dann mit Wasser wieder aufgenommen war, schied nach längerem Stehen über Aetzkalk kleine, drusenförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 197^0 lag. Als weiter eine Probe der restierenden Mutterlaugen mit Gold- und Platinchlorid versetzt wurde, resultierten dieselben Salze, welche die Lösung des ursprünglichen Aethylenthioharnstoffes gegeben hatte, auch trat auf Zusatz von Pikrinsäurelösung keine Fällung ein.

Da demnach eine Einwirkung rauchender Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei 100^0 in dem gewünschten Sinne noch nicht eintrat, so wurde versucht, dieselbe bei höherer Temperatur zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge des Aethylenthioharnstoffes mit rauchender Salzsäure, welche zuvor noch mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohre auf 150^0 4 Stunden lang erhitzt. Das in dem Rohr befindliche Reaktionsprodukt bestand aus einer dichten Krystallmasse, welche von ausgeschiedenem Schwefel durchsetzt war, und wenig Flüssigkeit. Der Krystallbrei wurde nach dem Absaugen über Aetzkalk getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert, wobei schön ausgebildete, lange, durchsichtige Nadeln erhalten wurden. Von der im Rohre befindlichen Flüssigkeit gab eine Probe, mit Goldchlorid versetzt, nicht mehr die ursprüngliche gelbrote Fällung, sondern eine klare Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen über Aetzkalk ein rotes, in blättrigen Schuppen krystallisiertes Goldsalz ausschied.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,1337 g Salz 0,0450 g Au = 33,56 % Au.

Eine Chlorbestimmung desselben Salzes ergab aus 0,1737 g Substanz 0,3081 g AgCl = 43,87 % Cl.

---

[1]) Ber. 1889. 2986.

Diese im Verhältnis von 1 Au : 7.23 Cl stehenden Daten wiesen darauf hin, dass die analysierte Verbindung keine einheitliche sein konnte. Als jenes rote Goldsalz mit Wasser in Berührung gebracht wurde, nahm es eine gelbe Farbe an; aus der hierbei erhaltenen Lösung krystallisierte ein gelbes Salz aus, in welchem Chlor, aber kein Schwefel nachzuweisen war. Das Salz verlor bei 100^0 nichts an Gewicht.

Eine Goldbestimmung ergab aus 0,1910 g Substanz 0,0996 g Au = 52,14 % Au.

Aus den erhaltenen Resultaten erhellt, dass sich durch Einwirkung der Salzsäure auf Aethylenthioharnstoff bei höherer Temperatur ein schwefelfreier Körper gebildet haben musste und dass daher das zuerst erhaltene rote Goldsalz nicht einem einheitlichen Körper angehören konnte.

Die bei dem ersten Versuche im zugeschmolzenen Rohre erhaltenen, kleinen, nadelförmigen Krystalle gaben, in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt, einen dichten Niederschlag von kleinen, glänzenden, blutroten Blättchen, die, auf Chlor und Schwefel geprüft, die Anwesenheit beider ergaben. Das Salz zersetzte sich bei 100^0 unter Verschwinden der roten Farbe und Annahme einer Gelbfärbung. Als versucht wurde, diese Krystalle aus Alkohol, worin sie sich leicht lösten, umzukrystallisieren, trat plötzlich unter Abscheidung von Gold vollständige Entfärbung der Lösung ein, und es krystallisierte aus derselben nach längerem Stehen ein weisses Goldsalz aus, in dem äusseren Ansehen dem aus dem ursprünglichen Aethylenthioharnstoff erhaltenen ganz ähnlich; die Analyse desselben ergab, dass es in der That mit diesem identisch war.

0,1548 g des Salzes gaben 0,0692 Au = 44,70 % Au.

Gefunden:	Ber. für: $(C_3H_6N_2S)_2AuCl$
Au 44,70	45,02.

Bei allen weiteren Versuchen, welche die Gewinnung des reinen schwefelfreien Körpers bezweckten, wurde das zufällig gebildete, eben beschriebene Goldsalz nicht wieder erhalten. Der Inhalt der Einschmelzrohre, welche 5 Stunden lang auf 150^0 erhitzt waren, wurde mit Wasser verdünnt, aufgekocht und die so erhaltene Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Nach dem Eindampfen schieden sich beim Stehen über Aetzkalk schöne, lange, perlmutterglänzende Nadeln aus, welche bei 240^0 noch nicht schmolzen. Der neue Körper war gänzlich schwefelfrei. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,2094 g Substanz lieferten 0,1402 g CO_2 = 0,0387 g C und 0,1379 g H_2O = 0,0153 g H.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$
C 18,49	18,05
H 7,31	7,52

eine Chlorbestimmung nach Carius ergab aus

0,1689 g Substanz 0,3665 g AgCl = 0,0906 g Cl.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel
Cl 53,68	53,40

und 0,1335 g des Salzes lieferten nach Dumas 22,84 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel
N 21,49	21,05.

Gefunden:	I.	II.	III.	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	
C	18,49	—	—	C	18,05
H	7,31	—	—	H	7,50
Cl	—	53,68	—	Cl	53,40
N	—	—	21,49	N	21,05
	100,97				100,00

Hiernach besteht der unter obigen Bedingungen erhaltene schwefelfreie Körper nur aus salzsaurem Aethylendiamin. Es wurden zur weiteren Identifizierung noch das Gold- und das Platinsalz dargestellt; ersteres krystallisierte aus der mit Goldchlorid versetzten wässrigen Lösung in schönen, durchsichtigen, goldgelben Krystallen, letzteres schied sich als dichter, krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich beim Erwärmen wieder auflöste und beim Erkalten schöne, zu Warzen vereinigte Krystalle lieferte. Beide Salze zersetzen sich unter Schwärzung, ohne zu schmelzen, ähnlich wie es bei dem schwefelfreien Körper selbst bei der Analyse beobachtet wurde.

0,1634 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes ergaben 0,0876 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2 2HCl(AuCl_3)_2$
Au 52,99 %	53,17

0,1386 g des schön krystallisierten Platinsalzes lieferten 0,0574 g Pt.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2 2HCl PtCl_4$
Pt 41,41	41,42.

Es wurde noch verschiedentlich versucht, durch Erhitzen des Aethylenthioharnstoffes im zugeschmolzenen Rohre auf 120° und 130° eine Umlagerung desselben zu erzielen, jedoch wurden bei dem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Goldchlorid immer nur Krystalle des ursprünglichen weissen Aethylenthioharnstoff-Goldsalzes, gemischt mit denen des Goldsalzes des salzsauren Aethylendiamins, erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es nicht gelingt, durch Einwirkung von rauchender Salzsäure aus dem Aethhylenthioharnstoff einen isomeren, umgelagerten Körper zu erhalten, da selbst bei zwölfstündiger Einwirkung derselben bei 100° der unveränderte Aethylenthioharnstoff zurückerhalten wurde, bei höherer Temperatur aber eine Spaltung desselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel sowie gleichzeitiger Bildung von salzsaurem Aethylendiamin, eintritt, die bei 150° bereits eine vollkommene ist.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Aethylenthioharnstoff.

Wie oben erwähnt, war es nicht gelungen, das von Hofmann beschriebene schwerlösliche Platinsalz $(C_3H_6N_2SHCl)_2PtCl_4$ durch Erhitzen des Aethylenthioharnstoffes mit konz. Schwefelsäure zu erhalten, ebensowenig hatte das Erhitzen mit rauchender Salzsäure zu einem noch schwefelhaltigen, umgelagerten Körper geführt, sondern hatte eine vollständige Spaltung des Aethylenthioharnstoffs veranlasst.

Um zu versuchen, ob vielleicht durch Einwirkung bei höherer Temperatur und während längerer Zeit, als dies bisher geschehen, das zweite Hofmann'sche Platinsalz darstellbar sei, sowie um weiter zu konstatieren, ob die konz. Schwefelsäure eine ähnliche Spaltung des Aethylenthioharnstoffes zu bewirken vermöge, wie es die rauchende Salzsäure gethan hatte, wurden 2 g des Aethylenthioharnstoffes in fein gepulvertem Zustande in einem Einschmelzrohre mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es fand schnell Lösung statt, unter gleichzeitig eintretender Rotfärbung. Nach vierstündigem Erhitzen auf 130° resultierte eine rotbraune Flüssigkeit, nach weiterem vierstündigen Erhitzen auf 150° hatte ausserdem eine gelbe Abscheidung von Schwefel stattgefunden. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Geruch nach schwefliger Säure und nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt war, wurde von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Das Filtrat gab mit Pikrinsäure eine reichliche Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser glänzende Nadeln lieferte. Platinchlorid verursachte einen krystallinischen Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser löste und sich beim Erkalten in glänzenden, schwerlöslichen Blättchen wieder ausschied.

Beide Salze waren bei 240° noch nicht geschmolzen, sondern zersetzten sich unter Schwärzung.

0,1874 g des Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0779 g Pt = 41,56% Pt.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(N_2H)_2\,2\,HClPtCl_4$
Pt 41,56	41,42

0,2102 g des Goldsalzes lieferten 0,1112 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $C_2H_4(NH_2)_2\,2\,HCl\,(AuCl_3)_2$
Au 52,80	53,17.

Es war somit die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Aethylenthioharnstoff analog derjenigen der Salzsäure verlaufen, indem wie dort durch Spaltung schwefelsaures Aethylendiamin gebildet worden war.

II. Trimethylenthioharnstoff.

Der Trimethylenthioharnstoff ist zuerst von Lellmann und Würthner[1]) dargestellt worden, und zwar unter Anschluss an die Versuche von A. W. Hofmann[2]), welche darlegten, dass sich das rhodanwasserstoffsaure Aethylendiamin schon unterhalb seiner Schmelztemperatur vollständig in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium spaltet. Die Vermutung, dass sich bei dem Trimethylendiaminrhodanid in entsprechender Weise wie bei dem rhodanwasserstoffsauren Aethylendiamin beim Erhitzen eine glatte Spaltung in Trimethylenthioharnstoff und Rhodanammonium vollziehen werde, bestätigte sich jedoch nicht, da selbst beim Erhitzen auf 120° — der Schmelzpunkt lag bei 102° — noch keine Veränderung des Salzes wahrzunehmen war und diese erst eintrat, nachdem die Temperatur auf 140° gesteigert wurde. Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen farblosen Prismen enthielten 29.14% Schwefel, während für $C_4H_8N_2S$ 27,59% berechnet sind; Lellmann und Würthner schlossen hieraus, dass ein durch Spuren von Rhodanammonium verunreinigter Trimethylenthioharnstoff vorläge.

Um diesen Körper in reinerem Zustande zu erhalten, benutzten Lellmann und Würthner die Eigenschaft des Thioharnstoffes mit Quecksilberchlorid schwerlösliche Verbindungen einzugehen. In der That erhielten sie durch Zersetzen der aus dem Reaktionsprodukt dargestellten Quecksilberchloridverbindung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung einen krystallinischen Rückstand, der aus Chloroform und Petroleumäther in weissen Nädelchen krystallisierte und dessen Schmelzpunkt bei 198° lag. Lellmann und Würthner haben jedoch auch hierbei nur eine geringe Ausbeute an reiner Substanz erhalten, welche nicht hinreichte, um eine vollständige Analyse

---

[1]) Annal. d. Chem. 228. 231.

[2]) Ber. 1872. 244.

dieses Körpers auszuführen. Da diese Versuche darlegen, dass die Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Trimethylendiamins nur teilweise analog derjenigen des Aethylendiaminrhodanats verläuft, so musste ein anderer Weg gesucht werden, um zu dem Trimethylenthioharnstoff zu gelangen. Es lag nahe, zunächst zu versuchen, in analoger Weise, wie Hofmann durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin bei Gegenwart von Alkohol das Aethylendiaminsulfokarbonat, und hieraus durch Zersetzen mit kochendem Wasser den Aethylenthioharnstoff darstellte, auch den Trimethylenthioharnstoff aus dem Trimethylendiamin zu gewinnen.

Der Prozess verläuft in der That in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie bei der Darstellung des Aethylenthioharnstoffes, nur nimmt die anfangs sich bildende, zähe Masse erst nach längerem Stehen und nur teilweise feste Beschaffenheit an. Das hierbei intermediär entstehende Trimethylendiaminsulfokarbonat ist ebenfalls in Alkohol und Aether fast unlöslich und erfährt bereits beim Trocknen bei 100° eine teilweise Zersetzung. Beim Kochen desselben mit Wasser findet unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff Zerlegung statt; beim Erkalten der Lösung schiessen schöne, rhombische Krystalle an, die in Alkohol leicht löslich sind und aus Chloroform, von dem sie wenig in der Kälte, mehr beim Erwärmen gelöst werden, in rein weissen, zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln krystallisieren. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 207° gefunden, während Lellmann und Würthner 198° angaben.

Der Trimethylenthioharnstoff reagiert ebenso wie der Aethylenthioharnstoff vollständig neutral und ist nicht im Stande, mit Säuren eigentliche salzartige Verbindungen zu bilden. Die Vermutung, dass der neue Körper seiner Bildungsweise entsprechend eine dem Aethylenthioharnstoff analoge Znsammensetzung haben würde, wurde durch die Analyse bestätigt.

Die Elementaranalyse ergab aus 0,2040 g 0,0140 g H und 0,0854 g C.

0,1966 g nach Carius auf 180° 5 Stunden lang mit Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt lieferten 0,3912 g $BaSO_4$.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab aus 0,1334 g Substanz 25,95 ccm N.

	Gefunden:			Ber. für: $C_4H_8N_2S$
	I	II	III	
C	41,38	—	—	41,37
H	6,88	—	—	6,89
S	—	27,38	—	27,55
N	—	—	24,42	24,19.

Bei der analogen Zusammensetzung beider Körper lag es nahe, die mit dem Aethylenthioharnstoff angestellten Versuche auch bei dem Trimethylenthioharnstoff zu wiederholen. Es war mithin sein Verhalten gegen Metallsalze, gegen die Metalle selbst, sowie die Einwirkung von Jodalkylen zu untersuchen und ebenfalls der Versuch einer Umlagerung zu machen. Hierbei war eventuell Aussicht vorhanden, zu einem, mit dem von Gabriel durch Umlagern des Allylthioharnstoffes erhaltenen β-Methylaethylen-ψ-thioharnstoff oder dem aus dem Einwirkungsprodukt von Rhodankalium auf γ-Brompropylamin mit Kalilauge abgeschiedenen Trimethylen-ψ-thioharnstoff[1]) isomeren oder identischen Körper zu gelangen.

Verbindungen des Trimethylenthioharnstoffs mit Metallsalzen.

Trimethylenthioharnstoff-Quecksilberchlorid. Diese Verbindung wurde erhalten beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Trimethylenthioharnstoffes mit stark verdünnter Quecksilberchloridlösung. Hierbei löst sich der anfänglich entstehende wolkige, weisse Niederschlag wieder auf, bis auf weiteren Zusatz von Quecksilberchlorid eine weisse Fällung eintritt, die sich erst beim Erwärmen wieder auflöst, um sich in der Kälte dann in kleinen, weissen Nadeln wieder abzuscheiden.

Das Quecksilber wurde in diesem Doppelsalz in essigsaurer Lösung als Schwefelquecksilber bestimmt; als das Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes, zur Bestimmung des Chlors mit Silbernitrat versetzt wurde, beobachtete ich dieselbe Erscheinung wie bei der entsprechenden Verbindung des Aethylenthioharnstoffes, nämlich ein Gelatinieren der ganzen Flüssigkeit.

0,2077 g des Salzes lieferten 0,1378 g HgS.

Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_2(HgCl_2)_3$
Hg 57,19	57,41.

Und 0,3317 g gaben, mit entwässertem, chlorfreien Natriumkarbonat geglüht, 0,2752 g AgCl.

Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_2(HgCl_2)_3$
Cl 20,50	20,38.

Es wurde somit eine Verbindung des Trimethylenthioharnstoffes mit Quecksilberchlorid erhalten, welche in ihrem Aeusseren und in ihrer Zusammensetzung der oben beschriebenen des Aethylenthioharnstoffes entspricht.

Trimethylenthioharnstoff-Quecksilbercyanid. Auch die Quecksilbercyanidverbindung des Trimethylenthioharnstoffes ist analog derjenigen des Aethylenthioharnstoffes zusammengesetzt und wird in

[1]) Ber. 1890. 93.

derselben Weise durch Hinzufügen von Quecksilbercyanidlösung zu einer wässrigen Lösung von Trimethylenthioharnstoff erhalten. Aus der alkalisch reagierenden Lösung krystallisierten erst nach längerem Stehen weisse, undurchsichtige, warzenförmige Krystalle aus, welche sich bei 100° zersetzten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verloren sie nicht an Gewicht.

0,3789 g des Salzes gaben nach Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 250° während 3 Stunden 0,1808 g HgS,

und lieferten 0,2284 g nach Carius auf 200° 5 Stunden lang erhitzt 0,2214 g $BaSO_4$.

	Gefunden:		Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_2Hg(CN)_2$
Hg	41,14	—	41,32
S	—	13,31	13,22

Trimethylenthioharnstoff-Kupferchlorür. Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie diejenige des Aethylenthioharnstoffes dargestellt. Sie schied sich ebenfalls als ein zäher, voluminöser, glänzender Niederschlag von bläulich weisser Farbe aus und bildete auch nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine glasartige Masse; doch war sie leichter zersetzlich als jene und nahm schon bei längerem Liegen an der Luft eine dunklere Färbung an. Der Gehalt an Kupfer und Chlor wurde wie früher bestimmt.

0,1958 g mit Salpeter und chlorfreiem, entwässertem Natriumkarbonat geschmolzen, lieferten 0,1330 g AgCl und 0,0730 g Cu_2S.

	Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_2Cu_2Cl_2$
Cu	29,72	29,43
Cl	16,80	16,53.

Trimetylenthioharnstoff-Silbernitrat. Diese Verbindung wurde in sehr schön ausgebildeten, wasserhellen Nadeln erhalten, nachdem die auf Zusatz von Silbernitratlösung zur wässrigen Lösung des Trimethylenthioharnstoffes anfänglich gebildete, gallertartige Mischung bei gelindem Erwärmen wieder gelöst war. Diese Verbindung giebt ebenfalls ein Pikrat und besteht aus je einem Molekül Harnstoff und Silbernitrat.

Eine Silberbestimmung des Präparates gab beim direkten Glühen, welches im Wasserstoffstrome zu Ende geführt wurde, aus 0,2276 g Substanz 0,0852 g Ag.

	Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)AgNO_3$
Ag	37,43	37,76.

Trimethylenthioharnstoff-Chlorsilber. Durch Eintragen von Chlorsilber in eine konzentrierte Lösung von Trimethylenthioharn-

stoff und Eindampfen des Filtrates wurde erst nach wochenlangem Stehen eine dicke Flüssigkeit erhalten, aus der sich die Verbindung in kleinen glänzenden Nadeln und grösseren flachen wasserhellen Krystallen, viel langsamer als diejenige des Aethylenthioharnstoffes, abschied.

Die Bestimmung des Silbergehaltes wurde auch in der Weise vorgenommen, dass die abgewogene Menge des Präparates mit rauchender Salpetersäure bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz erhitzt und das ausgeschiedene Chlorsilber zur Wägung gebracht wurde.

Es gaben 0,2481 g der Verbindung 0,0715 g AgCl.

Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_3AgCl$
Ag 21,67 %	21,97

Die erhaltene Verbindung würde demnach, entsprechend dem Aethylenthioharnstoff-Chlorsilber, als eine Doppelverbindung von Trimethylenthioharnstoff-Chlorsilber mit Trimethylenthioharnstoff anzusehen sein.

Trimethylenthioharnstoff-Platinchlorid. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Trimethylenthioharnstoff mit Platinchloridlösung entsteht selbst bei grosser Verdünnung ein amorpher, dunkelgelber Niederschlag, welcher sich beim Trocknen bei 100° nicht zersetzt.

0,2773 g hinterliessen beim Glühen 0,0948 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_4H_8N_2S)_2PtCl_4$
Pt 34,11	34,21.

Dieses Doppelsalz besitzt somit auch die analoge Zusammensetzung wie das Platinsalz des Aethylenthioharnstoffes. Sämtliche Versuche, welche unternommen wurden, um zu einer, dem von A. W. Hofmann dargestellten, krystallisierten Platinsalze entsprechenden Verbindung des Trimethylenthioharnstoffes zu gelangen, blieben ohne Resultat.

Trimethylenthioharnstoff-Goldchlorid. Diese Verbindung entsteht, wenn man zu einer wässrigen Trimethylenthioharnstofflösung so lange Goldchlorid hinzugiebt, als sich der hierbei bildende, amorphe, rotbraune Niederschlag wieder auflöst. Hierbei geht die ursprüngliche rotbraune Färbung des Niederschlages zunächst in eine schmutzigbraune, sodann in eine fleischrote und schliesslich ganz weisse über, bis dann gleich darauf eine vollständig klare Lösung entsteht. Aus dem Filtrate krystallisiert die Verbindung in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln aus, welche ein den Krystallen der Aethylenthioharnstoffgoldverbindung ganz ähnliches Aussehen haben, wie diese in Wasser leicht löslich sind, ein Pikrat liefern und analoge Zusammensetzung besitzen.

0,1677 g gaben 0,0708 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$
Au 42,21	42,34.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die Metallsalzverbindungen des Trimethylenthioharnstoffes analoge Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften zeigen wie die entsprechenden des Aethylenthioharnstoffes, und dass demnach auch wohl ihre Konstitution sich der der Aethylenthioharnstoffabkömmlinge zur Seite stellen lässt.

Einwirkung von metallischem Quecksilber, Silber und Kupfer auf Trimethylenthioharnstoff.

Die genannten Metalle wirken, mit überschüssigem Trimethylenthioharnstoff unter Zusatz von Alkohol verrieben, unter Auftreten alkalischer Reaktion, auf den Trimethylenthioharnstoff ebenso ein, wie auf den Aethylenthioharnstoff, und zwar scheint das Kupfer hierbei die grösste Reaktionsfähigkeit zu besitzen, während die Einwirkung von Quecksilber und Silber eine weniger starke ist. Nachdem die Körper mehrere Wochen hindurch unter häufigem Verreiben mit einander in Berührung gewesen waren, resultierten aus den mit verdünntem Alkohol bereiteten Auszügen anfänglich Krystalle, die sich durch den Schmelzpunkt als unveränderter Trimethylenthioharnstoff erwiesen, später wurden firnisartig erstarrende Massen erhalten, welche sich zur Analyse zwar nicht eigneten, aber reichlich Metall gelöst enthielten und mit Pikrinsäure Fällungen lieferten.

Verhalten von Trimethylenthioharnstoff gegen Halogenverbindung einwertiger und zweiwertiger Alkoholradikale.

Der Trimethylenthioharnstoff verbindet sich mit Halogenalkylen und -alkylenen zu halogenwasserstoffsauren alkylierten Trimethylenthioharnstoffen, jedoch sind die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte von geringerer Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit, als die bei der gleichen Behandlung des Aethylenthioharnstoffes erhaltenen. In ihrer Zusammensetzung den Abkömmlingen des Aethylenthioharnstoffes entsprechend, geben sie nach Umwandlung (durch Digestion mit Chlorsilber) in die entsprechenden chlorwasserstoffsauren Verbindungen, mit Pikrinsäure Niederschläge und mit Gold- und Platinchlorid krystallisierende Doppelsalze. Auch beim Erhitzen von fein gepulvertem Trimethylenthioharnstoff mit Aethylenbromid während 5 Stunden bei 100^0 resultierte eine gelbliche, krustenartige Masse, welche sich in Alkohol löste und beim Umkrystallisieren kleine, bräunlich gefärbte Krystalle lieferte. Die Lösung dieser Krystalle gab mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid ebenfalls Niederschläge.

Umlagerungsversuche des Trimethylenthioharnstoffes mit rauchender Salzsäure.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethylenthioharnstoff mit rauchender Salzsäure, welche zuvor mit Chlorwasserstoffgas gesättigt war, auf 100°, gelang es ebensowenig wie bei dem Aethylenthioharnstoff eine Umlagerung des Trimethylenthioharnstoffs zu bewirken und so zu einer Base zu gelangen, welche zu dem von Gabriel durch Einwirkung von rauchender Salzsäure aus dem Thiosinamin erhaltenen β-Methylaethylen-ψ-thioharnstoff, bez. zu dem Trimethylen-ψ-thioharnstoff in Beziehung stand.

Die aus dem Reaktionsgemisch erhaltenen Krystallisationen erwiesen sich sämtlich als chlorfrei; sie zeigten die ursprüngliche neutrale Reaktion, gaben mit Prikrinsäure keine Niederschläge und schmolzen wie der Trimethylenthioharnstoff bei 207°.

Es erschien daher erforderlich, auch bei dem Trimethylenthioharnstoff die Einwirkung der Salzsäure bei höherer Temperatur vor sich gehen zu lassen, um die beabsichtigte Umlagerung zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Trimethylenthioharnstoffes in derselben Weise wie dies beim Aethylenthioharnstoff geschehen war, mit rauchender Salzsäure 5 Stunden lang auf 150° erhitzt, nach Verlauf welcher Zeit erst eine geringe Abscheidung von Schwefel eingetreten war. Die Temperatur wurde daher auf 170° gesteigert, wodurch eine reichliche Schwefelabscheidung stattfand. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde zur Abscheidung des Schwefels aufgekocht und filtriert. Proben des Filtrates, mit Gold- und Platinchlorid versetzt, lieferten dasselbe weisse Goldsalz, bez. dasselbe amorphe Platinsalz, welches direkt aus dem Trimethylenthioharnstoff erhalten wird.

0,1559 g dieses Goldsalzes hinterliessen beim Glühen 0,0664 g Au.

Gefunden:	Ber. für: $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$
Au 42,59	42,34.

Die aus einem Teile des Filtrates anschiessenden, nadelförmigen, schön glänzenden, weissen Krystalle erwiesen sich durch eine Schmelzpunktbestimmung als unveränderter Trimethylenthioharnstoff; erst aus den letzten Mutterlaugen wurden auf Zusatz von Goldchlorid, neben Nadeln des charakteristischen weissen Trimethylenthioharnstoff-Goldsalzes, einige wenige, kleine, gelbgefärbte Krystalle ausgeschieden, welche vermutlich dem Goldsalze des salzsauren Trimethylendiamins angehörten. Eine Bestimmung des Goldgehaltes derselben war wegen der geringen Menge nicht ausführbar.

Auch bei den weiteren Versuchen, welche ich anstellte, um auf diesem Wege eine grössere Menge des salzsauren Trimethylendiamins darzustellen, gelang es nicht, dasselbe, trotz der stets beobachteten reichlichen Abscheidung von Schwefel, aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Es scheint die Spaltung des Trimethylenthioharnstoffes überhaupt schwieriger von Statten zu gehen, als diejenige des Aethylenthioharnstoffes, welche nach dem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bereits eine vollkommene war.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure aut Trimethylenthioharnstoff.

Nachdem bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Aethylenthioharnstoff dieselbe Zersetzung dieses Körpers beobachtet worden war, wie durch rauchende Salzsäure, war noch die Möglichkeit vorhanden, die bei dem Trimethylenthioharnstoff durch Salzsäure nicht gelungene Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelsäure herbeizuführen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 150° trat jedoch auch hier zunächst nur die bei dem analogen Versuche auf Aethylenthioharnstoff beobachtete rötliche Färbung auf; bei weiterem vierstündigen Erhitzen auf 170° nahm das Reaktionsgemisch dunklere Farbe an und trat zugleich eine Abscheidung von Schwefel ein. Trotzdem verhielt sich das Reaktionsprodukt gegen Platinchlorid und Goldchlorid nur wie die Lösung des ursprünglichen Trimethylenthioharnstoffes, indem eine in glänzenden, wohl durch organische Substanz etwas bräunlich gefärbten, filzig zusammengelegten Nadeln krystallisierende Goldverbindung und ein dunkelgelbes, amorphes Platinsalz gebildet wurden.

0,1447 g des Goldsalzes hinterliessen 0,0620 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_4H_8N_2S)_2AuCl$
Au 42,84	42,34.

Die aus diesem Reaktionsprodukte erhaltenen Krystallisationen bestanden aus unverändertem Trymethylenthioharnstoff; nur aus den allerletzten Mutterlaugen resultierten auf Zusatz von Goldchlorid ganz geringe Mengen goldgelber Krystalle. Nach diesen Versuchen gewinnt es den Anschein, als ob rauchende Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure weder eine Umlagerung des Trimethylenthioharnstoffes, noch eine Spaltung desselben, bei welcher als Spaltungsprodukt Trimethylendiamin gebildet wird, zu veranlassen vermögen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

81. Ueber einige Abkömmlinge des Theobomins.

Von Dr. W. van der Slooten.

Ueber die Einführung von Alkylgruppen in das Molekül des Theobromins finden sich in der Litteratur nur wenige exakte Angaben vor. Nur Strecker[1]) berichtet in unzweideutiger Weise, dass es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Theobromins ein Methyltheobromin zu erhalten, welches identisch war mit dem naturellen Coffeïn; diese Beobachtung ist später von E. Schmidt, welcher dieses Verfahren zur künstlichen Darstellung des Coffeïns etwas modifizierte, bestätigt worden. Sonst finden sich in der Litteratur nur noch Versuche von Philips[2]), welcher statt Jodmethyl Jodäthyl auf obige Silber-Verbindung einwirken liess. Da indessen die von Philips ausgeführten Untersuchungen nur sehr unvollständig, und die gewonnenen Resultate zum Teil durchaus unwahrscheinlich sind, so habe ich es auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Schmidt unternommen, diese Versuche noch einmal aufzunehmen und zu vervollständigen. Ich führte in das Molekül des Theobromins zunächst eine Aethylgruppe ein, um später an der Hand der hierbei gemachten Erfahrungen auch noch kohlenstoffreichere Alkylderivate des Theobromins zu gewinnen.

Im Nachstehenden soll zunächst nur über die Eigenschaften des Aethyl-, Normal-Propyl- und Isobutyl-Theobromins berichtet werden. Wie weit diese Verbindungen geeignet sind, um das Wasserstoffatom zu bestimmen, welches hierbei im Theobromin durch jene Alkyle ersetzt wird, soll einer späteren Mitteilung vorbehalten werden.

I. Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$.

(Homocoffeïn.)

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuche verwendete ich ein Theobromin, welches von Merck aus Darmstadt bezogen war.

Um dieses Theobromin vollständig rein zu erhalten, krystallisierte ich dasselbe aus verdünntem Alkohol um, und verwendete das so erhaltene Produkt zur Elementaranalyse etc.

---

[1]) Annal. d. Pharm. u. Chemie. 118 S. 170.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9 S. 1308.

Gefunden:	Berechnet auf $C^7H^8N^4O^2$:
H = 4,51 %	H = 4,44 %
C = 46,52 „	C = 46,66 „
N = 31,4 „	N = 31,11 „

Nachdem ich hierdurch die Reinheit des Theobromins konstatiert hatte, versuchte ich zunächst die Silberverbindung desselben darzustellen, um hierauf alsdann Aethyljodid einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke rührte ich 5 g des umkrystallisierten Theobromins mit etwa der zehnfachen Menge heissen Wassers an und fügte noch soviel Ammoniak zu, bis sich die Substanz gelöst hatte. Dieser Lösung setzte ich nun eine äquivalente Menge Silbernitrat (5 g), in etwas Wasser gelöst, zu und erhitzte die Mischung. Hierbei schied sich allmählich in dem Mafse, wie sich das Ammoniak verflüchtigte, zunächst ein gallertartiger Niederschlag ab, welcher schliesslich jedoch eine körnig-krystallinische Beschaffenheit annahm. Von diesem lufttrockenen Niederschlage verwendete ich eine Probe zur Silberbestimmung.

0,4859 g verloren bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet 0,0412 g H_2O. Der wasserfreie Rückstand hinterliess beim Glühen 0,1664 g Silber.

Gefunden:

H_2O = 8,47 %. Ag = 37,41 %.

Berechnet für $C^7H^7AgN^4O^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$: H^2O = 8,59 %.

Berechnet für $C^7H^7AgN^4O^2$: Ag = 37,63 %.

Diese Daten stimmen mit den von Strecker[1]) und E. Schmidt[2]) gefundenen überein.

Den Rest der bei 100° getrockneten Silberverbindung verwendete ich dazu, um darauf Jodäthyl einwirken zu lassen. Ich erhitzte zu diesem Zwecke ungefähr 4 g davon in einer Druckflasche mit einer äquivalenten Menge Jodäthyl, drei Stunden lang im Wasserbade. Das Reaktionsprodukt extrahierte ich alsdann im Soxhletschen Apparate mit Chloroform, erhielt aber dabei eine so geringe Ausbeute, dass ich das restierende Theobrominsilber nochmals mit einer äquivalenten Menge Aethyljodid versetzte und nun 24 Stunden lang bei 100° erhitzte. Obschon die gelbe Farbe des entstandenen Reaktionsproduktes anzeigte, dass jetzt eine weit bessere Einwirkung stattgefunden hatte, war nach dem Extrahieren mit Chloroform die Ausbeute noch immer so gering, dass ich bei den weiteren Versuchen eine andere Methode anwendete, um die Aethylgruppe in das Theobromin einzuführen. Ich benutzte hierzu ein Verfahren, wie es von

1) Liebig's Annal. 118 S. 170.

2) Liebig's Annal. 217 S. 282.

E. Schmidt[1]) und H. Pressler für die Einführung einer Methylgruppe in das Theobromin angegeben ist. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Theobromin mit 40 bis 50 cc 90⁰/₀igem Alkohol erwärmt und allmählich eine 10⁰/₀ige alkoholische Kalihydratlösung zugefügt, die derartig hergestellt war, dass sie etwas mehr als die äquivalente Menge von KOH enthielt. Da nach Zusatz dieser letzteren die ganze Mischung beinahe fest wurde, so fügte ich unter Erhitzen bis zum Kochen tropfenweise noch soviel Wasser zu, bis eben wieder eine Lösung eingetreten war. Ein Ueberschuss von Wasser ist jedoch zu vermeiden. Schliesslich fügte ich noch etwas absoluten Alkohol zu. Zu der beim Abkühlen fast völlig erstarrten Flüssigkeit setzte ich jetzt etwas mehr als die äquivalente Menge Jodäthyl zu und erhitzte die Mischung 5 bis 6 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade. Hierbei resultierte eine breiartige, mikrokrystallinische Masse, welche ich mit kochendem Wasser auszog, und nach dem Filtrieren zur Trockene eindampfte. Den völlig trockenen Rückstand extrahierte ich zur Entfernung des gebildeten Jodkaliums im Soxhlet'schen Apparate, und zwar zuerst mit Aether und später noch einmal mit Chloroform, da in letzterem das Aethyltheobromin am besten löslich ist.

Den Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb und durch sein weisses Aussehen schon eine ziemliche Reinheit verriet, krystallisierte ich aus wenig heissem Wasser, in welchem derselbe leicht löslich war, um.

Da bei späteren Versuchen der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbliebene Rückstand infolge etwas abgeschiedenen Jods oft gelb gefärbt war, so löste ich denselben, um ihn rein weiss zu erhalten, in etwas ammoniakhaltigem Wasser und liess ihn hieraus auskrystallisieren. Beim Erkalten der heissen Lösung schied sich das Aethyltheobromin in schönen, seidenglänzenden, nadelförmigen, zu Warzen gruppierten Krystallen ab.

Die Ausbeute an Aethyltheobromin war, unter Anwendung dieses Verfahrens, eine sehr befriedigende, sie betrug unter Anwendung von je 10 g Theobromin zwischen 8 und 9 g (theoretisch 11,5 g).

Von den lufttrockenen Krystallen führte ich zunächst eine Wasserbestimmung aus; jedoch verloren dieselben, abweichend von dem Caffeïn, welches 1 Mol. Wasser enthält, bei 100⁰ getrocknet, nichts an Gewicht. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,2309 g dieses Körpers ergaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,126 g H^2O und 0,4407 g CO^2.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas erhielt ich aus 0,1595 g Substanz 38 cc N.

---

[1]) Liebig's Annal. 217 S. 294.

Gefunden:	Berechnet für $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$:
H = 6,06 %	5,77 %
C = 52,05 „	51,92 „
N = 27,14 „	26,92 „

Der Schmelzpunkt des Aethyltheobromins wurde bei sechs Bestimmungen zwischen 164—165^0 gefunden. Es weichen hierin meine Beobachtungen sehr von der von Philips[1]) ab, welcher den Schmelzpunkt des Aethyltheobromins oberhalb 270^0 angiebt. Eine weitere Verschiedenheit von den Angaben von Philips fand ich darin, dass durch Ammoniak das Aethyltheobromin aus seinen Salzen nicht gefällt wird, während jener berichtet, dass Ammoniak das Aethyltheobromin aus seiner Verbindung mit verdünnten Säuren niederschlagen soll.

Uebereinstimmend mit Philips fand ich dagegen, dass das Aethyltheobromin mit Chlorwasser eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit Ammoniak versetzt, ebenso wie das Coffein eine schön rot-violette Farbe giebt; auch die Eigenschaft, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt zu sublimieren, kann ich bestätigen. Als weitere Eigenschaften sind noch zu erwähnen, dass das Aethyltheobromin in kaltem Wasser schwer löslich ist, dagegen sich sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform auflöst.

Aethyltheobromin-Goldchlorid: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$. Um diese Doppelverbindung darzustellen, löste ich 0,5 g Aethyltheobromin in wenig heissem Wasser auf und fügte eine genügende Menge Goldchloridlösung, sowie einige Tropfen Salzsäure zu. Es entstand dabei ein hellgelber Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich in gelben Nadeln, die zu Rosetten zusammenwuchsen, abschied. Dieselben lösten sich in heissem Wasser leicht auf, schwer dagegen in kaltem Wasser, so dass sie sich beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung fast völlig wieder daraus abschieden. Die lufttrockene zerriebene Verbindung verlor sowohl im Exsiccator, als auch bei längerem Erwärmen auf 100^0 nichts an Gewicht. Den Schmelzpunkt des Goldchlorid-Aethyltheobromins fand ich bei 226^0. Bei der Goldbestimmung hinterliessen

0,268 g, 0,096 g Gold = 35,82 % Au.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$

Au = 35,89 %.

In seiner Zusammensetzung zeigt das Goldsalz des Aethyltheobromins Uebereinstimmung mit dem des Theobromins[2]), welches ebenfalls wasserfrei ist, während das Goldsalz des Coffeins[3]) 2 Mol. Wasser enthält.

---

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 9 S. 1038.
2) Liebig's Annal. 217 S. 292.
3) Liebig's Annal. 217 S. 285.

Aethyltheobromin-Platinchlorid: $[C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl]^2 \cdot PtCl^4$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich 0,5 g Aethyltheobromin in heissem Wasser und versetzte diese Lösung mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Platinchlorid. Den Niederschlag, der dabei entstand, löste ich in salzsäurehaltigem Wasser auf und überliess die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Nach einiger Zeit schieden sich sehr schöne, dunkelgelbe Nadeln aus. Bei 100° getrocknet, fand kein Gewichtsverlust statt.

0,242 g hinterliessen beim Glühen 0,057 g Platin = 23,55 % Pt.

Berechnet für die Formel: $[C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl]^2 \cdot PtCl^4$

Pt = 23,56 %.

Der Schmelzpunkt des Aethyltheobromin-Platinchlorids lag über 240°. Das Platinsalz des Theobromins[1]) unterscheidet sich von obigem Platinsalze dadurch, dass es bald mit 4, bald mit 5 Mol. H_2O krystallisiert. Das Coffeinplatinchlorid[2]) krystallisiert gleichfalls schön, jedoch hängt es von den beim Krystallisieren obwaltenden Bedingungen ab, ob dasselbe Wasser enthält oder nicht. Der Wassergehalt kann schwanken zwischen 5,3 und 9,3 %.

Aethyltheobromin-Quecksilberchlorid: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HgCl^2$. Ich verfuhr bei der Darstellung dieses Doppelsalzes in der Weise, dass ich zu der heissen Lösung von 0,5 g Aethyltheobromin in Wasser Sublimatlösung im Ueberschuss zusetzte. Schon beim Abkühlen schieden sich Rosetten von kleinen, weissen Nadeln ab. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer löslich. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0,2855 g der lufttrockenen Verbindung ergaben 0,1375 g HgS und 0,169 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HgCl^2$:
Hg = 41,5 %	41,75 %
Cl = 14,64 „	14,82 „

Vom Theobromin ist eine derartige Verbindung nicht bekannt. Das Quecksilberdoppelsalz des Caffeïns[3]) hat eine analoge Zusammensetzung und ist nur durch die leichtere Löslichkeit in Wasser und Alkohol von dem des Aethyltheobromins verschieden.

Aethyltheobromin-Quecksilbercyanid: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot Hg(CN)^2$. Bei der Darstellung dieser Verbindung, über die sich in der Litteratur bisher ebenfalls keine Angaben finden, verfuhr ich in

1) Liebig's Annal. 217 S. 290.
2) Liebig's Annal. 217 S. 284.
3) Liebig's Annal. 62, S. 78 u. Liebig's Annal. 82, S. 316.

ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des vorher erwähnten Quecksilberdoppelsalzes, indem ich 1 g Aethyltheobromin in heissem Wasser löste und dazu eine Auflösung von 1.2 g Quecksilbercyanid zufügte. Nach dem Filtrieren überliess ich die Mischung der Krystallisation im Exsiccator. Es schieden sich nach längerem Stehen weisse, zarte, lockere Krystallgruppen ab, welche, nachdem sie lufttrocken waren, bei 100° getrocknet wurden, ohne jedoch etwas an Gewicht zu verlieren. Dieselben enthielten somit kein Krystallwasser.

0,343 Substanz lieferten 0,1715 g HgS = 43,09 % Hg.
Berechnet auf die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot Hg(CN)^2$
Hg = 43,47 %.

Vom Caffeïn[1]) ist eine entsprechende Verbindung dargestellt, welche der Formel $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot Hg(CN)^2$ entspricht.

Aethyltheobromin-Silbernitrat: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot AgNO^3$. Ueber die Einwirkung von Silbernitrat auf Aethyltheobromin findet sich in der Litteratur bereits eine Angabe von Philips[2]), welcher hierbei ein Produkt erhalten haben will, dem er die Formel $C^7H^6AgC^2H^5N^4O^2$ zuerteilt. Hiernach würde in dem Aethyltheobromin ein Wasserstoffatom durch ein Atom Silber ersetzt worden sein. Ich versuchte diese Verbindung in gleicher Weise darzustellen, indem ich eine verdünnte Lösung von Aethyltheobromin in Wasser mit einer Silbernitratlösung 1 = 5 versetzte, und das Gemisch im Exsiccator an einem dunkelen Orte stehen liess. Nach einigen Tagen schieden sich ziemlich lange, feine, nadelförmige Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren, ab. Die lufttrockene Substanz verlor beim Trockenen bei 100° nichts an Gewicht.

0,2685 g Substanz lieferten 0,1006 g AgCl = 28,19 % Ag.
Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot AgNO^3$
Ag = 28,57 %.

Es hat also bei der Einwirkung des Silbernitrats auf Aethyltheobromin keine Substitution stattgefunden, sondern, wie kaum anders zu erwarten war, eine Addition. Die gleiche Verbindung, die ich bei dem Aethyltheobromin mit Silbernitrat erhalten habe, ist auch für das Coffeïn[3]) bekannt und unter Einhaltung ähnlicher Versuchsbedingungen von Nicholson dargestellt worden.

Salzsaures Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl \cdot 2H^2O$. Ich stellte diese Verbindung dar, indem ich das Aethyltheobromin in starker Salzsäure löste, diese Lösung filtrierte und im Exsiccator über

---

1) Schmidt, Org. Chemie. Zweite Aufl. S. 1288.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9 S. 1308.
3) Liebig's Annal. 62, S. 77.

Schwefelsäure der Krystallisation überliess. Nach einiger Zeit schied sich das salzsaure Aethyltheobromin in Gruppen von kleinen, weissen Krystallen aus. Ich trennte dieselben durch Absaugen von der Mutterlauge und liess sie lufttrocken werden.

0,218 g dieses lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0305 g an Gewicht = 13,99 %.

Die getrocknete Substanz wurde jetzt in Wasser gelöst, wobei indessen das Salz eine Zersetzung erlitt, indem sich Salzsäure abspaltete. Ich bestimmte deren Menge durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge und gebrauchte 7 cc. Es waren somit 0,02555 g freie Säure darin vorhanden. Dieser Gehalt an Salzsäure betrug 11,72 %. Durch Addition dieser Salzsäuremenge = 11,72 % mit dem beim Trockenen erhaltenen Verlust der ursprünglichen Substanz = 13,99 %, erhielt ich den Gesamtverlust an Wasser und Salzsäure = 25,71 %.

Berechnet auf die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl + 2\,H^2O$

$HCl + 2\,H^2O = 25,84\,\%$.

Für die Formel $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl + 2\,H^2O$ würde der Wassergehalt 12,83 % betragen; da ich aber beim Trockenen schon einen Verlust von 13,99 % fand, so geht daraus hervor, dass sich hierbei auch schon ein Teil der Salzsäure abgespalten hat.

Ich löste daher eine neue Probe des lufttrockenen Salzes = 0,127 g direkt in Wasser, ohne vorher zu trockenen, und suchte die Salzsäure, welche hierbei völlig abgespalten wurde, zu bestimmen. Mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert, verbrauchte ich dazu 4,5 cc, entsprechend 0,016425 g HCl = 12,93 % HCl.

Eine dritte Probe in gleicher Weise behandelt, erforderte für 0,319 g Substanz 11,5 cc $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, entsprechend 0,041975 g HCl = 13,13 Prozent HCl.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^6 \cdot HCl + 2\,H^2O$

$HCl = 13,01\,\%$.

Da, wie diese Versuche zeigen, die Beständigkeit dieses Salzes nur eine geringe ist, indem schon bei dem Zusammenbringen mit Wasser eine vollständige Zersetzung in Base und Säure stattfindet, so war es nicht ohne Interesse, zu sehen, ob diese Zersetzung auch bei längerem Trocknen sich in gleicher Weise glatt vollzog.

Ich trocknete daher 0,287 g zunächst bei 100° und steigerte schliesslich die Temperatur allmählich so lange, bis die Substanz nichts mehr an Gewicht verlor (120°).

Der Verlust betrug 0,075 g = 26,13 %.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HCl + 2\,H^2O$

$HCl + 2\,H^2O = 25,84\,\%$.

Dieses Salz stimmt somit in seinem Verhalten mit dem des salzsauren Coffeïns[1]) überein, welches ebenfalls zwei Moleküle Krystallwasser enthält und beim Trocknen sowohl, wie beim Lösen in Wasser eine vollständige Zersetzung in Säure und Base erleidet. Das salzsaure

[1]) Liebig's Annal. 217 S. 283.

Theobromin[1]) zeigt ähnliche Eigenschaften, nur krystallisiert dasselbe mit einem Moleküle Wasser.

Bromwasserstoffsaures Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HBr$. Das bromwasserstoffsaure Aethyltheobromin erhielt ich durch Verdunsten einer Aethyltheobrominlösung in Wasser mit überschüssig hinzugefügter Bromwasserstoffsäure.

Nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure und Calciumoxyd schieden sich schöne, wasserhelle, durchsichtige Krystalle ab. Auch dieses Salz zeigte nur eine geringe Beständigkeit, indem die aus der Mutterlauge genommenen Krystalle beim Trocknen zwischen Fliesspapier bereits anfingen zu zerfallen. Ich titrierte dieselben daher sofort nach dem Abpressen.

0,3755 g Substanz, in Wasser gelöst, erforderten bei der Titration 13 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, welche 0,1053 g HBr = 28,04 % HBr entsprechen.

Berechnet auf die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot HBr$
HBr = 28,02 %.

Das Salz war somit krystallwasserfrei. Das bromwasserstoffsaure Theobromin[2]) enthält ein Molekül Wasser, das bromwasserstoffsaure Caffeïn[3]) zwei. Im Uebrigen zeigen sie aber die gleiche Zersetzlichkeit wie das bromwasserstoffsaure Aethyltheobromin.

Essigsaures Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot 2C^2H^4O^2$. Aethyltheobromin wurde unter Erwärmung in Eisessig gelöst; diese Lösung lieferte beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure lange, flache, durchsichtige, zerbrechliche Krystalle, welche schon beim Liegen an der Luft Essigsäure abgaben.

0,155 g dieser Verbindung wurden bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, und verloren dabei 0,0565 g = 36,45 %.

0,208 g in Wasser gelöst, verbrauchten bei der Titration 12,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, entsprechend 0,0762 g Essigsäure = 36,63 %.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot 2C^2H^4O^2$
$C^2H^4O^2$ = 36,58 %.

Das essigsaure Caffeïn[4]) zeigt in der Zusammensetzung, sowie auch in den Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung mit dem Aethyltheobromin, indem es ebenfalls zwei Moleküle Essigsäure enthält, und auch nur eine geringe Beständigkeit besitzt.

Einwirkung von Methyljodid auf Aethyltheobromin.
$C^7H^7C^2H^5N^4O^2 \cdot CH^3J$.

Beim Erhitzen von Caffeïn mit Methyljodid gewann E. Schmidt[5]) Caffeïnmethyljodid. Es lag daher die Annahme nahe, dass auch das

[1]) Liebig's Annal. 217 S. 290.
[2]) Liebig's Annal. 217 S. 290.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 14 S. 815.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 14 S. 816.
[5]) Liebig's Annal. 217 S. 286.

Aethyltheobromin bei gleicher Behandlung ein homologes Additionsprodukt liefern würde. Zur Entscheidung dieser Frage erhitzte ich Aethyltheobromin mit Jodmethyl in einer Druckflasche 3 Stunden lang im Wasserbade. Nach dem Abkühlen des Inhalts bemerkte ich, dass sich weisse Krystalle abgeschieden hatten. Dieselben lösten sich leicht in warmem Wasser auf, jedoch war in denselben nach dem Umkrystallisieren kein Jod nachzuweisen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 165°, woraus hervorging, dass der Körper unverändertes Aethyltheobromin war und unter obiger Bedingung somit keine Einwirkung des Jodmethyls stattgefunden hatte. Ich erhitzte daher ein neues Gemisch von Aethyltheobromin und Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohr ungefähr 5 Stunden lang auf 130°.

Nach dem Abdestillieren des im Ueberschuss angewendeten Jodmethyls, krystallisierte ich den Rückstand aus heissem Wasser um. Nach einigem Stehen schieden sich zu Rosetten gruppierte Nadeln aus.

Da dieselben aber sehr leicht Jod abgaben, behandelte ich den entstandenen Körper zunächst mit einem Ueberschuss von feuchtem Chlorsilber, um ihn in das entsprechende Chlorid überzuführen. Sobald die überstehende Flüssigkeit kein Jod mehr enthielt, filtrierte ich das Jodsilber ab und versetzte die eine Hälfte des klaren, farblosen, jodfreien Filtrats mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss und dampfte dasselbe bis zur Krystallisation ein. Das Platinsalz krystallisierte in sternförmig gruppierten Nadeln, welche ziemlich leicht in heissem Wasser löslich waren, und einen Schmelzpunkt von 232° besassen. Die Verbindung enthielt kein Krystallwasser.

0,2545 g lieferten beim Glühen 0,0575 g Platin = 22,59 % Pt.

Berechnet für die Formel: $[C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot CH^3Cl]^2PtCl^4$

Pt = 22,78 %.

Den anderen Teil des mit Chlorsilber umgesetzten Einwirkungsproduktes benutzte ich dazu, um daraus das Goldsalz darzustellen. Ich fügte zu demselben etwas Salzsäure und Goldchloridlösung im Ueberschuss, wodurch ein gelber, amorpher Niederschlag entstand, den ich, nach dem Absaugen, aus heissem Wasser umkrystallisierte. Es schieden sich beim Erkalten lange, gelbe Nadeln aus, die wasserfrei waren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindungen lag bei 215°.

0,202 g dieses Salzes lieferten beim Glühen 0,0708 g Gold = 35,04 % Au.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 \cdot CH^3Cl \cdot AuCl$

Au = 35,08 %.

Wie diese Daten zeigen, hat somit auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aethyltheobromin eine Addition des ersteren stattgefunden.

Einwirkung von Jodäthyl auf Aethyltheobromin.

Da das Caffeïn in seinem Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl eine bemerkenswerte Verschiedenheit zeigt, indem das erstere, wie die Versuche von E. Schmidt gezeigt haben, bei 130° leicht und vollständig addiert wird, die Menge des gebildeten Additionsproduktes bei der Einwirkung des letzteren dagegen nur eine sehr geringe ist, so war es nicht ohne Interesse, zu erfahren, ob auch das Aethyltheobromin das gleiche Verhalten gegen Jodäthyl zeigt. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 2 g Aethyltheobromin mit überschüssigem Jodäthyl ungefähr 4 Stunden auf 130° in einem zugeschmolzenen Rohre. Die nach dem Abdestillieren des Jodäthyls zurückgebliebene Substanz löste ich in heissem Wasser auf, filtrierte und überliess diese Lösung der Krystallisation.

Die ausgeschiedenen Krystalle, welche schon durch ihr Aeusseres unverändertes Aethyltheobromin verrieten, wurden abgesogen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Den Schmelzpunkt derselben fand ich bei 165°. Jod war in der Verbindung nicht vorhanden. Hieraus folgt, dass das Aethyltheobromin mit dem Jodäthyl, unter den gleichen Bedingungen, wie mit dem Jodmethyl, kein Additionsprodukt liefert und sich bezüglich dieser Eigenschaft an die Seite des Coffeïns[1]) stellt.

Einwirkung von Kalilauge auf Aethyltheobromin. Homocaffeïdincarbonsäure.

Durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Coffeïn[2]) erhielten Maly und Andreasch Caffeïdincarbonsäure, welche sich beim Kochen mit Wasser weiter zu Caffeïdin umsetzt:

$$a)\quad C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O = C^8H^{12}N^4O^3$$
$$b)\quad C^8H^{12}N^4O^3 = C^7H^{12}N^4O + CO^2.$$

Im Anschluss an diese Versuche behandelte ich das Aethyltheobromin in gleicher Weise.

Ich verwendete zu diesem Zwecke 2 g Aethyltheobromin, welche ich in möglichst wenig heissem Wasser löste und dessen Lösung ich dann unter fortwährendem Umschütteln abkühlen liess, damit sich das Aethyltheobromin in sehr kleinen Krystallen abschied. Zu diesem Krystallbrei fügte ich eine äquivalente Menge KOH, in Wasser 1 = 5 gelöst, wodurch das Gemisch fest wurde. Die Masse wurde nun in einem verschlossenen Kölbchen längere Zeit beiseite gestellt. Nach Verlauf von ungefähr 3 Wochen hatte sich die grösste Menge des Aethyltheobromins gelöst. Weit schneller, ungefähr in 20 Stunden, fand die Umsetzung statt, wenn man das Gemisch von Aethyltheo-

1) Archiv der Pharm. 1888, S. 240.
2) Monatsh. f. Chem. 1883, S. 369.

bromin und Kalilauge in Wasser von annähernd 30° stellt, wobei jedoch die Vorsicht anzuwenden ist, dass jene Temperatur nicht überschritten wird, weil über 30° die Einwirkung der Kalilauge zu weit geht und infolge dessen Aminbasen gebildet werden. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun von der kleinen Menge noch unverändert gebliebenen Aethyltheobromins abfiltriert, um aus dem Filtrate die der Caffeïdincarbonsäure homologe Verbindung als Kalium- oder Kupfersalz abzuscheiden.

Da es jedoch nicht gelang, das homocaffeïdinsaure Kalium in Krystallen zu isolieren, so suchte ich dasselbe in das Kupfersalz überzuführen, indem ich die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisierte und hierzu eine kalt gesättigte Lösung von essigsaurem Kupfer in Wasser tropfenweise zufügte. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelgrüne Farbe an, ohne dass sogleich ein Niederschlag gebildet wurde. Erst nach ungefähr einer Viertelstunde entstand ein feiner, krystallinischer, blauer Niederschlag, welche Abscheidung durch Schütteln noch beschleunigt wurde. Mit der Zufügung der Kupferacetatlösung muss man jedoch vorsichtig sein, damit man keinen Ueberschuss davon anwendet, weil hierin der entstandene Niederschlag löslich ist. Auf Zusatz von Alkohol fand eine weitere Vermehrung des Präzipitats statt. Als der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, saugte ich denselben ab, wusch ihn aus und bewahrte ihn auf, bis er lufttrocken geworden war.

0,5043 g dieser lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,060 g = 11,89% H^2O.

Berechnet für die Formel: $C^9H^{13}\frac{Cu}{2}N^4O^3 + 2H^2O = 12,3\%\ H^2O$.

0,4443 g der getrockneten Substanz lieferten 0,0684 g Cu_2S = 12,26% Cu.

Berechnet für die Formel: $C^9H^{13}\frac{Cu}{2}N^4O^3Cu = 12,28\%$.

Wie die Analyse des Kupfersalzes zeigt, hat sich bei der Einwirkung von Kalilauge in der Kälte auf Aethyltheobromin eine der Coffeïndincarbonsäure homologe Säure gebildet.

Einwirkung von Brom auf Aethyltheobromin.

Im Anschluss an die Untersuchungen von E. Fischer[1]) über die Einwirkung von Brom auf Coffeïn, liess ich auch Brom auf Aethyltheobromin einwirken. Zu diesem Zwecke trug ich allmählich 5 g Aethyltheobromin in 40 g Brom ein, wobei eine sehr lebhafte Reaktion stattfand. Ich liess alsdann noch 24 Stunden stehen, um die Einwirkung sich ganz vollenden zu lassen. Hierauf wurde das überschüssige Brom abdestilliert und schliesslich die letzten Spuren von Brom und Bromwasserstoff durch Erhitzen auf 150° im Paraffinbade ausgetrieben.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 639.

Der noch etwas rötlich gefärbte Rückstand wurde pulverisiert, in Wasser suspendiert und zuerst in der Kälte, später unter Erwärmen mit Schwefligsäureanhydrid behandelt.

Hierdurch hatte die Substanz ein vollkommen weisses Aussehen erhalten. Im Wasser war dieselbe unlöslich. Ich löste sie daher in heisser, konzentrierter Salzsäure, aus welcher sie durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wurde. Die Verbindung schied sich hierbei in Form von kleinen, sternförmig gruppierten Nadeln aus, welche bei 100° getrocknet, nichts an Gewicht verloren.

Der Schmelzpunkt lag bei 171° bis 172°.

0,4145 g Substanz lieferten 0,2694 g AgBr = 27,64 % Br.

Berechnet für die Formel: $C^9H^{11}BrN^4O^2$

Br = 27,87 %.

Das Coffeïn[1]) verhält sich beim Behandeln mit Brom analog und liefert auch ein Monobromsubstitutionsprodukt.

Das erhaltene Monobromsubstitutionsprodukt benutzte ich dann weiter, um daraus eine Aethoxylverbindung darzustellen. Die Darstellung dieser Verbindung bot insofern Interesse, als sie vermutlich identisch sein musste mit dem Aethoxyäthyltheobromin, welches E. Fischer durch Aethylierung von Bromtheobrominsilber und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge erhielt.

Ich verfuhr hierbei in derselben Weise, wie E. Fischer[2]) mit dem Bromcoffeïn, und erhitzte zu diesem Zweke 3 g des Monobromäthyltheobromins mit 2 g Kalihydrat und 10 g Alkohol. Nachdem das ausgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert war, schied sich aus dem Filtrat beim Erkalten ein dicker Brei von weissen, filzigen Nadeln aus, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich waren; auch in kaltem, sowie in warmem Alkohol von 90 % und ebenfalls in Aether lösten sie sich leicht auf. Den Schmelzpunkt fand ich bei 154°.

Mit CuO verbrannt, lieferten 0,2345 g Substanz 0,137 g H^2O und 0,4492 g CO^2.

Gefunden:	Ber. für: $C^9H^{11} \cdot OC^2H^5 \cdot N^4O^2$
H = 6,49 %	6,34 %
C = 52,23 „	52,38 „

Das Aethyltheobromin zeigt somit auch durch Bildung dieser Aethoxylverbindung eine grosse Uebereinstimmung mit dem Coffeïn, welches unter den gleichen Bedingungen eine vollkommen analoge Verbindung liefert. Diese Aethoxyverbindung dürfte identisch sein mit dem Aethoxyäthyltheobromin von E. Fischer, welches ebenfalls in weissen, bei 153° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

(Fortsetzung folgt.)

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 640.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 640.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.



ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 7.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.

Ausgegeben den 15. Oktober 1897.

INHALT.

Seite

W. v. d. Slooten, Ueber einige Abkömmlinge des Theobromins (Schluss) 481

H. Pommerehne, Oxydation von Aethyltheobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure 490

K. Gorter, Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br. 494

H. Geiger, Beiträge zur Kenntnis der Jaborandiblätter 503

H. Beckurts und **J. Troeger,** Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde 518

E. Schmidt, Ueber das Salicin und seine Derivate 536

H. L. Visser, Ueber die Halogensubstitutionsprodukte des Salicins und seiner Derivate 544

Eingegangene Beiträge.

Th. van Waveren, Ueber das Helicin und seine Derivate.

(Geschlossen den 6. X. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Oxydation des Aethyltheobromins mit Chromsäure.

Maly und Hinteregger[1]) haben bereits das Coffeïn mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure behandelt und gefunden, dass bei dieser Oxydation Kohlensäure, Cholestrophan, Methylamin und Ammoniak gebildet werden. Da es wahrscheinlich war, dass das Aethyltheobromin unter denselben Bedingungen analoge Oxydationsprodukte liefern würde, so habe ich dasselbe ebenfalls mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen wurden 10 g Aethyltheobromin mit einem Gemisch von 14,2 g $K^2Cr^2O^7$ und 18,7 g konzentrierter H^2SO^4, welcher noch etwa 150 g H^2O zugesetzt waren, in einem Sandbade annähernd 5 Stunden erhitzt. Es machte sich sehr bald eine Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar, wie sich beim Hindurchleiten der entweichenden Dämpfe durch Kalkwasser zu erkennen gab. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit etwa 30 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung wurde durch Abdestillieren vom Aether befreit; wobei ein dem Damarlack nicht unähnliches Produkt zurückblieb, welches erst bei längerem Stehen in eine feste, weisse Masse überging. Beim Uebergiessen mit Wasser schieden sich ölige Tropfen aus, welche sich jedoch in kochendem Wasser lösten und beim Erkalten der Lösung in Form sehr schöner, langer, weisser Nadeln ausschieden.

Dieselben hatten einen Schmelzpunkt, welcher bei 44° lag. Mit Sodalösung gekocht, lieferten diese Krystalle, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Chlorcalciumlösung einen weissen Niederschlag: Parabansäurereaktion.

0,2228 g von diesem Körper verloren bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nichts an Gewicht; derselbe war somit krystallwasserfrei. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2228 g ergaben mit CuO verbrannt 0,106 g H^2O und 0,3751 g CO^2.

Gefunden:	Berechnet für: $C^3 \cdot (CH^3)(C^2H^5) \cdot N^2O^3$
H = 5,25 %	5,12 %
C = 45,91 „	46,15 „

Der entstandene Körper war also Aethylmethylparabansäure. Derselbe löste sich mässig leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform.

Wie durch Maly und Hinteregger[2]) konstatiert wurde, sind die bei der Einwirkung von Kalilauge auf Parabansäure erhaltenen Produkte ganz anderer Art, als diejenigen, welche entstehen, wenn Kalilauge auf Cholestrophan (Dimethylparabansäure) einwirkt. In

[1]) Monatsh. f. Chemie 1881, S. 88.

[2]) Monatshefte f. Chemie 1882, S. 92.

ersterem Falle entsteht Oxalursäure, im zweiten Dimethylharnstoff neben oxalsaurem Kalium. Es war daher von Interesse, zu erfahren, wie sich die Aethylmethylparabansäure unter den gleichen Bedingungen verhalten würde. Ich suspendierte zu diesem Zwecke 0,3825 g trockener Substanz in wenig Wasser, fügte 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zu und erwärmte einige Zeit lang gelinde. Nach dem Abkühlen der Lösung titrierte ich den Ueberschuss der Kalilauge zurück mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und gebrauchte hierzu 1 ccm. Für die Umsetzung von 0,3825 g Aethylmethylparabansäure wurden also

$$\begin{array}{rl} 50 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ KOH} = & 0{,}2800 \text{ g KOH} \\ 1 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ KOH} = & 0{,}0056 \text{ g KOH} \\ \hline & 0{,}2744 \text{ g KOH} \end{array}$$

verbraucht. Berechnet auf 100 Teile Aethylmethylparabansäure = 71,73 % KOH.

Eine zweite Probe von 0,499 g wurden mit 80 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt: der Ueberschuss mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert, erforderte 15,6 ccm. Die 0,499 g Substanz verbrauchten also:

$$\begin{array}{rl} 80 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ KOH} = & 0{,}448 \text{ g KOH} \\ 15{,}6 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ KOH} = & 0{,}08736 \text{ g KOH} \\ \hline & 0{,}36064 \text{ g KOH.} \end{array}$$

Auf 100 Teile berechnet = 72,27 % KOH.

Die Reaktion verläuft somit in folgender Weise:

$$CO\begin{cases} NCH^3\text{-}CO \\ \quad\quad\;\; | \\ NC^2H^5\text{-}CO \end{cases} + \begin{matrix} OK\,H \\ \\ OK\,H \end{matrix} = CO\begin{cases} NH \cdot CH^3 \\ NH \cdot C^2H^5 \end{cases} + \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK. \end{matrix}$$

da hiernach 100 Teile $C^6H^8N^2O^3$ 71,79 Teile KOH erfordern würden, und zwar wird hierbei einerseits Aethylmethylharnstoff gebildet, andererseits oxalsaures Kalium. Um diese Produkte von einander zu trennen, wurde die Flüssigkeit zur Trockene eingedampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht und das ungelöst gebliebene abfiltriert. Der Rückstand gab eine starke Oxalsäurereaktion. Zur Gewinnung des Aethylmethylharnstoffs liess ich das Filtrat freiwillig verdunsten. Da jedoch hierbei sich nichts ausschied, verdunstete ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen, und liess sie dann im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Nach längerem Stehen dunstete die Flüssigkeit zu einem dicken Sirup ein, welcher allmählich in weisse, sehr zerfliessliche Nadeln überging. Diese wurden gesammelt und zwischen Thonplatten getrocknet. Der Schmelzpunkt derselben lag in Uebereinstimmung mit den Angaben von Wurtz bei 52°. Die Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp von 0,090 g Substanz lieferte 0,0299 g NH^3 = 27,33 %.

Berechnet auf die Formel: $C^4H^{10}N^2O$.
$N = 27{,}45\ \%$.

Hieraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf Aethylmethylparabansäure, neben Oxalsäure, wirklich Aethylmethylharnstoff entsteht.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether verbliebene wässerige Lösung benutzte ich dazu, um die bei der Oxydation gebildeten flüchtigen Basen nachzuweisen. Ich versetzte daher den Rückstand mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion und destillierte hierauf mit Wasserdämpfen. Die entweichenden alkalischen Dämpfe fing ich in vorgelegter Salzsäure auf. Diese Flüssigkeit dampfte ich sodann bis auf ein kleines Volum ein und versetzte sie mit Platinchloridlösung.

Hierbei entstand ein krystallinischer gelber Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich in schönen Octaëdern abschied. Die lufttrockenen Krystalle wurden bei 100° getrocknet, ohne dass jedoch eine Gewichtsabnahme stattfand.

0,264 g des getrockneten Salzes ergaben beim Glühen 0,1150 g Platin = 43,56 % Pt.

Berechnet auf die Formel: $(NH^4Cl)_2PtCl^4$
$Pt = 43{,}85\ \%$.

Das Filtrat, aus dem sich der Platinsalmiak ausgeschieden hatte, versetzte ich aufs neue mit Platinchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure, um es dann im Exsiccator über Schwefelsäure der Verdunstung zu überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich aus der Lösung hexagonale Tafeln aus.

0,128 g dieses Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht; beim Glühen hinterliessen dieselben 0,0525 g Platin = 41,01 % Pt.

Berechnet für die Formel: $[CH^3NH^2 \cdot HCl]^2 \cdot PtCl^4$
$Pt = 41{,}25\ \%$

Wie diese Daten zeigen, ist die Oxydation des Aethyltheobromins mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure in analoger Weise verlaufen wie die Oxydation des Coffeïns, indem sich bei demselben ebenfalls Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak bildet, nur ist statt der Dimethylparabansäure hier Aethylmethylparabansäure entstanden:

$$C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^3(CH^3, C^2H^5)N^2O^3 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2 \cdot CH^3.$$

Oxydation des Aethyltheobromins mit Salpetersäure.

Bei einem Versuche, durch Zusammenbringen von Aethyltheobromin mit konzentrierter Salpetersäure, ein salpetersaures Salz darzustellen, war beim Stehen im Exsiccator nur eine dickflüssige Masse

zurückgeblieben. aus der sich keine Krystalle isolieren liessen, sodass ich annehmen musste, dass hierbei schon eine weitergehende Zersetzung durch Oxydation eingetreten war. Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich die Oxydation mit einer grösseren Menge Aethyltheobromin vornahm, und zu diesem Zwecke 5 g Aethyltheobromin mit der vierfachen Menge Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht während einer Stunde in einem mit Uhrglas bedeckten Kölbchen kochte. Nachdem der Ueberschuss der Salpetersäure auf dem Wasserbade verdunstet war. schüttelte ich den Rückstand mit Aether aus, destillierte den Aether ab und löste den Körper, welcher hierbei zurückgeblieben war, in heissem Wasser auf.

Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, zu Rosetten gruppierte, nadelförmige Krystalle aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 137°. Bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge im Exsiccator über Schwefelsäure blieb eine gelbe, firnisartige Masse zurück, welche mit Aether aufgenommen, filtriert und sodann im Exsiccator über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen wurde. Nach einigen Tagen war die ganze Menge zu einem weissen, festen Krystallkuchen eingetrocknet; in heissem Wasser gelöst und der Verdunstung überlassen, schieden sich nach einigem Stehen weisse, nadelförmige Krytalle ab, deren Schmelzpunkt bei 44° lag und die nach dem Kochen mit Sodalösung und Ansäuern mit Essigsäure die Parabansäurereaktion lieferten. Der Körper war also Aethylmethylparabansäure.

Neben der Aethylmethylparabansäure entsteht jedoch bei der Oxydation des Aethyltheobromins mit Salpetersäure, wie oben erwähnt, ein weisser Körper, dessen Schmelzpunkt bei 137° lag. Es war mir leider nicht möglich, diesen Körper wegen Mangels an Material weiter zu untersuchen, derselbe dürfte jedoch dem Schmelzpunkt nach als Apoäthyltheobromin anzusprechen sein.

Den Teil des Reaktionsproduktes, welcher beim Ausschütteln mit Aether zurückgeblieben war, löste ich in salzsäurehaltigem Wasser auf und versetzte diese Lösung mit Platinchlorid. Die Lösung blieb anfangs klar, jedoch nach einigem Stehen schieden sich schöne, gelbe, hexagonale Tafeln aus.

0,2065 g dieses zerriebenen Platinsalzes verloren bei 100° nichts an Gewicht; beim Glühen blieben 0,0845 g Platin zurück = 40,91 % Pt.

Berechnet für die Formel: $[CH^3NH^2 \cdot HCl]^2PtCl^4$

Pt = 41,25 %.

Wie diese Analyse zeigt, fand sich in der wässerigen Lösung nur Methylamin, aber kein Ammoniak.

Es waren somit bei der Oxydation des Aethyltheobromins mit Salpetersäure, ausser dem nicht näher charakterisierten Körper Apoäthyltheobromin, nur Methylamin und Aethylmethylparabansäure als Spaltungsprodukt aufgetreten.

Oxydation des Aethyltheobromins mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure.

Maly und Andreasch[1]) berichten, dass sie das Caffeïn mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure der Oxydation unterworfen haben, und zwar in der Weise, dass sie das Verhältnis von chlorsaurem Kalium und Salzsäure zu Caffeïn derartig nahmen, dass auf ein Molekül Caffeïn zwei Atome Sauerstoff einwirkten. Sie erhielten dabei zuerst Chlorcaffeïn, später Dimethylalloxan und Apocaffeïn. Im Anschluss an diese Versuche behandelte ich das Aethylbromin unter denselben Bedingungen.

Zu diesem Zwecke löste ich 4 g Aethyltheobromin in 20 g Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht und erwärmte die Lösung bis annähernd 50°. In diese Lösung trug ich die berechnete Menge chlorsaures Kali (1,5 g) in ganz kleinen Quantitäten allmählich ein, wobei die Temperatur stets nahe an 50° erhalten wurde.

Bei diesem Verfahren schied sich sehr bald eine breiartige, krystallinische Masse ab, welche sich jedoch zum grössten Teile bei weiterem Zufügen des chlorsauren Kaliums wieder löste. Nachdem alles chlorsaure Kalium eingetragen war, filtrierte ich die ungelöst bleibenden Krytalle ab und krystallisierte sie aus wenig heissem Wasser um. Beim Erkalten schieden sich dieselben in Gestalt von schön weissen Prismen ab. Bei 100° getrocknet, verloren sie nichts an Gewicht. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 141°.

0,253 g dieser lufttrockenen Verbindung wurden mit Na^2CO^3 in einem Platintiegel geschmolzen und nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt. Hierbei erhielt ich 0,1475 g AgCl.

Berechnet für die Formel: $C^9H^{11}ClN^4O^2$

Cl = 14,63 %.

Es war hierbei also ein Monochloräthyltheobromin entstanden, eine Verbindung, die analog ist der, welche Maly und Andreasch[2]) beim Behandeln des Caffeïns mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure gewonnen haben.

Die Flüssigkeit, welche ich von dem Chloräthyltheobromin abfiltriert hatte, wurde so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis nichts mehr in den Aether hineinging. Nach dem Abdestillieren des Aethers

[1]) Monatsh. f. Chemie 1882, S. 93.

[2]) Monatsh. f. Chemie 1882, S. 92.

verblieb ein gelber, firnisartiger Rückstand. Diesen überschichtete ich nun mit Wasser, wobei sich zunächst ölige Tropfen abschieden, welche jedoch allmählich in weisse, gut ausgebildete Krystalle übergingen.

Nach ungefähr drei Stunden hatte sich die ganze Menge in Form eines Krystallbreies abgeschieden.

Dieser Krystallbrei wurde nun abgesogen, sodann wieder in wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung zur Krystallisation in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach längerem Stehen war die ganze Menge krystallinisch erstarrt.

Da sich nun beim Caffeïn unter den gleichen Bedingungen[1]) Apocaffeïn bildet, welches beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung in Caffursäure übergeht, so behandelte ich die erhaltenen Krystalle, welche bei 137⁰ schmolzen, in gleicher Weise. Ich kochte daher die zerriebenen Krystalle längere Zeit mit Wasser und bemerkte hierbei eine deutliche Kohlensäureentwickelung. Die entstandene Lösung versetzte ich sodann mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei und erhitzte die Flüssigkeit zum Kochen. Hierbei entstand ein weisser Niederschlag, welcher aus mesoxalsaurem Blei[2]) bestand, während die abfiltrierte Flüssigkeit Methylamin als Spaltungsprodukt enthielt.

Hieraus geht hervor, dass sich bei der Oxydation thatsächlich ein dem Apocaffeïn analoger Körper gebildet hatte[3]).

Das Filtrat, von dem der Krystallbrei abgesogen war, wurde etwas auf dem Wasserbade eingedampft und alsdann der Krystallisation im Exsiccator über Schwefelsäure überlassen. Die Flüssigkeit trocknete allmählich zu einem gelben Lack ein, aber Krystalle bildeten sich hierbei nicht. Eine kleine Menge dieses Verdunstungsrückstandes[4]) in Wasser gelöst, gab mit Ammoniak übergossen eine rote Färbung.

Eine andere Probe in Wasser gelöst, lieferte mit Eisenvitriollösung und Ammoniak eine tief indigoblaue Färbung; ausserdem erteilte das Reaktionsprodukt der Haut eine rote Färbung. Der fragliche Körper gab also die Reaktionen des Alloxans und seiner Homologen.

II. Normal-Propyltheobromin: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2$.

Da es mir nach dem früher beschriebenen Verfahren mit grosser Leichtigkeit gelungen war, eine Aethylgruppe in das Molekül des

1) Monatsh. f. Chemie 1882, S. 101.

2) Liebig's Annal. 215, S. 284.

3) Diese Verbindung ist nach dieser Zeit von Herrn Dr. H. Pommerehne als Apoäthyltheobromin charakterisiert worden; ebenso kennzeichnete derselbe das gleichzeitig gebildete Alloxan als Methyläthylalloxan (s. nachstehende Abhandlung). E. S.

4) Monatsh. f. Chemie 1882, S. 97.

Theobromins einzuführen, so schien es mir im Anschluss an diesen Versuch nicht ohne Interesse zu sein, noch kohlenstoffreichere Alkylgruppen einzuführen. Ich verfuhr zu diesem Zwecke in derselben Weise wie bei der Darstellung des Aethyltheobromins.

10 g Theobromin wurden in ungefähr 50 cc Alkohol von 90 % suspendiert und dieses Gemisch bis zum Kochen erhitzt; hierzu fügte ich nun allmählich eine äquivalente Menge Kalihydrat in 10 %iger alkoholischer Lösung.

Wie bei der Darstellung des Aethyltheobromins wird hierbei fast die ganze Menge fest. Durch tropfenweises Zusetzen von Wasser und fortwährendes Erhitzen wurde das Gemisch gelöst. Nach vollständigem Erkalten fügte ich nun 10 g Normal-Propyljodid zu, also etwas mehr als die äquivalente Menge.

Das Gemisch erhitzte ich in einer Druckflasche während 6 Stunden im Wasserbade. Nach Abkühlung zog ich den Inhalt der Flasche mit heissem Wasser aus und verdunstete diese Lösung bis zur Trockene. Das zerriebene Produkt extrahierte ich im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform und krystallisierte den Rückstand aus heissem Wasser um. Die Ausbeute war bedeutend geringer als beim Aethyltheobromin.

Das Propyltheobromin krystallisiert in schön weissen, zu Rosetten gruppierten Nadeln, welche ziemlich leicht löslich sind in heissem Wasser, ziemlich schwer dagegen in kaltem Wasser. Auch in Alkohol von 90 % und im Aether lösen sie sich leicht auf.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 136°. Das Normal-Propyltheobromin sublimiert und giebt ebenso wie das Aethyltheobromin eine rot-violette Farbe beim Eindunsten mit Chlorwasser und Versetzen mit Ammoniak.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet nichts an Gewicht: es war also kein Krystallwasser vorhanden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,337 g lufttrockener Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0,197 g H^2O und 0,6655 g CO^2.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp wurden zur Sättigung des aus 0,216 g Propyltheobromin entwickelten Ammoniaks 38,5 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure gebraucht, entsprechend 0,0655 g Ammoniak.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2$.

Gefunden:	Berechnet:
H = 6,49 %	6,30 %
C = 53,85 „	54,05 „
N = 24,95 „	25,22 „

Propyltheobromin-Platinchlorid: $[C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2 \cdot HCl]^2 PtCl^4$. Zur Darstellung dieses Salzes löste ich 0,5 g Propyltheobromin

unter Erwärmung in salzsäurehaltigem Wasser auf und fügte Platinchloridlösung im Ueberschuss zu. Aus dieser Lösung schieden sich erst beim Eindampfen körnige Krystalle aus, woraus hervorgeht, dass diese Verbindung in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die beim Eindampfen abgeschiedenen Krystalle krystallisierte ich nochmals aus wenig heissem Wasser um. Es resultierten hierbei kleine, würfelförmige Krystalle, welche ich, als sie sich nicht vermehrten, sammelte, um sie lufttrocken werden zu lassen.

0,318 g bei 100° getrocknet, erlitten keine Gewichtsabnahme: Krystallwasser war also nicht darin.

Beim Glühen hinterliessen die 0,318 g Substanz 0,0721 g Platin = 22,67 %.

Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag oberhalb 240°.

Berechnet auf die Formel: $[C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2 \cdot HCl]^2PtCl^4$

Pt = 22,78 %.

Propyltheobromin-Goldchlorid: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$. 0,5 g Propyltheobromin wurden in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit einer genügenden Menge Goldchloridlösung versetzt. Nach dem Abkühlen schied sich das Goldsalz in öligen Tropfen ab. Ich löste dieselben daher noch einmal unter Erwärmen auf und fügte eine kleine Menge Alkohol zu. Nach ungefähr einem Tage schieden sich jetzt sehr schöne gelbe Nadeln aus. Ich sammelte dieselben und liess sie lufttrocken werden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 93°. Die zerriebene Verbindung verlor nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nichts an Gewicht; dieselbe enthielt also kein Krystallwasser.

Beim Glühen hinterliessen 0,217 g dieses Doppelsalzes 0,0756 g Gold = 34,83 % Au.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2 \cdot HCl + AuCl^3$

Au = 34,99 %.

Wie die Analysen, sowohl des freien Propyltheobromins, wie seiner Gold- und Platinverbindungen zeigen, war bei der Einwirkung von Propyljodid auf Theobrominkalium eine Propylgruppe eingetreten. Die Eigenschaften des Propyltheobromins sind denen des Aethyltheobromins sehr ähnlich.

III. Isobutyltheobromin: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich in gleicher Weise wie bei den beiden vorigen Darstellungen, indem ich 10 g Theobromin mit alkoholischer Kalilauge versetzte und unter Erwärmen soviel Wasser zufügte, bis sich das Gemisch gelöst hatte. Nach dem

Erkalten fügte ich 10 g Isobutyljodid zu und erhitzte 6 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade. Nachdem die Flasche abgekühlt war, zog ich den Inhalt mit heissem Wasser aus, filtrierte die Lösung und verdampfte sie bis zur Trockene. Den dabei resultierenden Rückstand pulverisierte ich und extrahierte ihn mit Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb eine dicke, gallertartige Masse, welche in heissem Wasser sehr schwer löslich war. Ich löste sie deshalb in verdünntem, heissem Alkohol auf.

Nach einigen Tagen hatten sich weisse, warzenförmige Krystalle abgeschieden; diese wurden nun gesammelt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die zerriebenen Krystalle enthielten kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Daten:

0,2545 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,150 g H^2O und 0,525 g CO^2.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte von 0,092 g Substanz 20 cc Stickstoff bei einer Temperatur von 21,1° und einem Druck von 743 mm; auf 0° C. und 760 mm reduziert liefert das 24,03% N.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2$.

Gefunden:	Berechnet:
H = 6,52 %	6,78 %
C = 56,22 „	55,93 „
N = 24,03 „	23,72 „

Den Schmelzpunkt fand ich bei 129° bis 130°, von den weiteren Eigenschaften kann ich noch anführen, dass diese Verbindung in kaltem Wasser fast unlöslich ist, bei Erwärmung geht sie in ölige Tropfen über, welche sich dann in viel kochendem Wasser auflösen. Sehr löslich ist das Isobutyltheobromin in Alkohol von 90°, Aether und Chloroform. Mit Chlorwasser eingedampft und mit Ammoniak versetzt giebt es ebenfalls eine rot-violette Farbe.

Isobutyltheobromin-Goldchlorid. $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2 \cdot HCl + AuCl^3$. Zur Darstellung dieses Salzes löste ich 0,5 g Isobutyltheobromin in warmem, mit Salzsäure versetztem Wasser auf und fügte genügend Goldchloridlösung zu. Beim Erkalten schieden sich ölige Tropfen aus. Ich löste daher den ausgeschiedenen Teil noch einmal in warmem, salzsäurehaltigen Wasser auf und fügte etwas Alkohol zu. Nach einigem Stehen in einer flachen Schale schieden sich lange, gelbe Nadeln aus. Diese wurden gesammelt und zwischen Fliesspapier getrocknet. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure verloren 0,1915 g lufttrockener Substanz nichts an Gewicht. Beim Glühen hinterliessen sie 0,0653 g Gold.

Berechnet für die Formel: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2HCl + AuCl^3$

Au = 34,14 %.

Der Schmelzpunkt lag bei 97°.

Isobutyltheobromin-Platinchlorid. $[C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2 \cdot HCl]^2 PtCl^4$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich 0,5 g Isobutyltheobromin unter Erwärmung in salzsäurehaltigem Wasser auf und fügte Platinchlorid im Ueberschuss zu. Aus dieser Lösung schieden sich erst nach dem Eindampfen und längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure zu Rosetten gruppierte, gelbe Nadeln aus; es ist diese Verbindung in Wasser ziemlich leicht löslich. Die zerriebenen Krystalle enthielten kein Krystallwasser.

Beim Glühen hinterliessen 0,136 g dieses Doppelsalzes 0,0298 g Platin.
Berechnet auf die Formel: $[C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2HCl]^2PtCl^4$
$Pt = 22{,}06\,\%$.

Aus obigen Daten geht hervor, dass sich auch eine Isobutylgruppe in das Molekül des Theobromins einführen lässt. Indessen scheint mit dem steigenden Kohlenstoffgehalt der eintretenden Radikale sich die Ausbeute, die Löslichkeit in Wasser, sowie auch die Krystallisationsfähigkeit der resultierenden Produkte zu vermindern.

---

82. Oxydation von Aethyltheobromin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure.

Von Dr. H. Pommerehne.

Die Oxydation des Aethyltheobromins ist in derselben Weise, wie die des Coffeïns von Maly und Andreasch[1]), bereits von W. v. d. Slooten[2]) ausgeführt und dabei die Bildung von Monochloräthyltheobromin, sowie von einem dem Apocoffeïn und dem Alloxan ähnlichen Körper beobachtet worden. Die letzteren beiden Körper wurden jedoch von v. d. Slooten nur in so geringer Menge erhalten, dass er keine analytischen Daten anführen konnte, sondern sich lediglich auf einige Reaktionen beschränken musste, aus denen er schloss, dass die von ihm erwarteten Körper sich thatsächlich gebildet hatten.

Ich nahm daher diesen Versuch auf Veranlassung des Herrn Geheimen Rat Professor E. Schmidt von neuem, und zwar mit einer grösseren Menge Aethyltheobromin (24 g) auf, die ich in Portionen von je 6 g nach einander in der von W. v. d. Slooten beschriebenen Weise oxydierte. Es schied sich hierbei zunächst Monochloräthyltheobromin

1) Monatshefte f. Chem. 1882, 93.
2) S. vorstehende Abhandlung.

aus, welches abfiltriert wurde. Das Filtrat schüttelte ich unverdünnt so lange mit Aether aus (etwa 10 mal), bis nichts mehr in denselben hineinging. Von den vereinigten Ausschüttelungen destillierte ich den Aether ab, verjagte die letzten kleinen Mengen desselben, um eine zu starke Erhitzung und eine möglicherweise dadurch bedingte Zersetzung des im Rückstande verbliebenen Körpers möglichst zu vermeiden, durch Hineinblasen eines Luftstromes. Hierbei verblieb eine dicke, sirupartige Masse, welche ich mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzte. Es trübte sich die Mischung hierdurch stark und am Boden des Gefässes sammelten sich ölige Tropfen an, die aber bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich krystallinisch wurden. Sobald keine Abscheidung von Krystallen mehr stattfand und die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von wenig Wasser völlig klar blieb, filtrierte ich die Krystalle ab.

Apoäthyltheobromin: $C_8H_9N_3O_5$. Die abgesogenen Krystalle krystallisierte ich nochmals aus Wasser, dem eine kleine Menge Alkohol zugefügt war, um, wobei ich eine Erwärmung über 40^0 möglichst vermied, eine Zersetzung dieses Körpers zu verhüten. Beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure schieden sich schöne, tafelförmige Krystalle ab. Die Ausbeute war jedoch nur eine sehr geringe, etwa 0,2 g. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verloren dieselben nichts an Gewicht. Den Schmelzpunkt der so behandelten Substanz fand ich bei zwei Bestimmungen bei $137-138^0$; Apocoffeïn schmilzt nach E. Fischer bei $147-148^0$. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,1238 g 0,0410 H_2O und 0,1956 CO_2.

Gefunden:	Berechnet für: $C_8H_9N_3O_5$	Berechnet für: $C_7H_7N_3O_5$
3,68 % H	3,96 % H	3,30 % H
43,08 „ C	42,29 „ C	39,43 „ C.

Es hat sich nach obigen Daten also offenbar bei dieser Oxydation ein dem Apocoffeïn analoger Körper gebildet. Der Kohlenstoffgehalt ist zwar etwas zu hoch, indessen ist nicht ausgeschlossen, dass beim Umkrystallisieren, trotz der möglichst niedrig gehaltenen Temperatur, doch bereits eine geringe Zersetzung eingetreten ist. Es dürfte die Oxydation des Aethyltheobromins daher in gleicher Weise wie beim Coffeïn

$$\underset{\text{Coffeïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O + 2\,O = \underset{\text{Apocoffeïn}}{C_7H_7N_3O_5} + CH_3NH_2$$

verlaufen, indem sich nur hier unter Methylaminabspaltung ein Apoäthyltheobromin bildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aethyl-theobromin}}{C_9H_{12}N_4O_2} + H_2O + 2\,O = \underset{\text{Apoäthyl-theobromin}}{C_8H_9N_3O_5} + CH_3NH_2$$

Kommt dem Apocoffeïn die von E. Fischer aufgestellte, in der jüngsten Zeit jedoch wieder in Zweifel gezogene Formel I zu, so würde dem Apoäthyltheobromin, unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung von Methyl-Aethylalloxan, die Formel II zuzuerteilen sein:

```
              I.                                    II.
            CO·OH                                 CO·OH
              |                                     |
     CO·O — C — N·CH³                      CO·O — C — N·CH³
      |       |     >CO                     |       |     >CO
CH³·N ——— C = N                      C²H⁵·N ——— C = N
          Apocoffeïn                         Apoäthyltheobromin.
```

Es würde in diesem Falle das Wasserstoffatom bestimmt sein, welches bei dem Uebergange des Theobromins in Coffeïn, bezw. in Aethyltheobromin durch CH^3, bezw. C^2H^5 ersetzt wird. Die kleinen Mengen, in denen das Apoäthyltheobromin bei obiger Reaktion nur auftritt, haben bisher das weitere Studium dieser Frage unmöglich gemacht, jedoch sind Versuche im Gange, um diese und verwandte Körper zu gedachtem Zwecke in grösserer Menge zu erhalten.

Methyl-Aethylalloxan-Kaliumbisulfit: $C_7H_9KN_2SO_7$. Das Filtrat vom Apoäthyltheobromin liess ich über Schwefelsäure verdunsten, in der Erwartung, dass das entstandene Alloxan sich krystallinisch abscheiden würde. Indessen trocknete die Flüssigkeit nur zu einer firnisartigen Masse ein, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Dass sich bei obiger Oxydation des Aethyltheobromins ein alloxanartiger Körper gebildet hatte, ergab sich aus den Reaktionen dieser Verbindung. Dieselbe färbte die Haut intensiv rot und erteilte derselben einen unangenehmen Geruch. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des fraglichen Körpers mit Eisenvitriol und Ammoniak trat eine tief indigblaue Färbung auf. Zur Isolierung dieser Verbindung löste ich daher die eingetrocknete Masse wieder in wenig Wasser und versetzte diese Lösung mit dem doppelten bis dreifachen Volum einer konzentrierten, stark mit Schwefligsäureanhydrid gesättigten Lösung von Kaliumbisulfit. Hierbei trat anfänglich eine Trübung ein, die jedoch bald wieder verschwand. Beim Stehen über Schwefelsäure hatte sich nach 24 Stunden schon ein ziemlich beträchtlicher, krystallinischer Niederschlag gebildet, den ich absog und mit wenig Wasser abspülte. In Wasser unter Erwärmen wieder gelöst, schied sich beim Erkalten die Verbindung in schön ausgebildeten Nadeln ab.

Um den Wassergehalt derselben zu bestimmen, erwärmte ich die zerriebene, lufttrockne Substanz bis auf 60^0, ohne dass sie jedoch hierbei an Gewicht verlor. Ueber 60^0 erhitzt, färbte sie sich rötlich, so dass dabei offenbar schon eine geringe Zersetzung eintrat. Ich

verwendete daher die bei 60° getrocknete Verbindung zur weiteren Analyse.

Schwefelsäure.

Ich löste 0,3794 g in Wasser und fügte starkes Chlorwasser im Ueberschuss zu, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu überführen. Nach dem Verjagen des Chlors und Ansäuern mit Salzsäure fällte ich die Schwefelsäure als $Ba\,SO_4$ aus. Ich erhielt so 0,3021 g $Ba\,SO_4$ = 26,09 % SO_3.

Kalium.

Zur Kaliumbestimmung dampfte ich eine Probe der Substanz im Platintiegel mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne ein und erhitzte den Rückstand allmählich zum starken Glühen. Nach Zusatz einer kleinen Menge Ammoniumkarbonat, um ev. gebildetes saures Kaliumsulfat zu entfernen, glühte ich abermals.

Auf diese Weise erhielt ich aus

I. 0,3246 g Substanz 0,0972 g K_2SO_4 = 13,40 % K.
II. 0,3182 g „ 0,0898 g „ = 12,64 „ K.

Elementaranalyse.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat ergaben:

0,3980 g Substanz = 0,1070 H_2O = 2,98 % H
0,3978 CO_2 = 27,25 „ C.

Gefunden:	Berechnet für: Methyl-Aethylalloxan $C_7H_9KN_2SO_7$	Dimethylalloxan $C_6H_7KN_2SO_7$
SO_3 = 26,09 %	26,31 %	27,58 %
K = 13,40 / 12,64 %	12,82 „	13,45 „
H = 2,98 %	2,96 „	2,41 „
C = 27,25 „	27,69 „	24,83 „

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass bei der Oxydation des Aethyltheobromins ein Methyl-Aethylalloxan gebildet ist, dem als solchen, bez. als Kaliumbisulfitverbindung folgende Konstitution zukommen dürfte:

```
CH³·N———CO          CH³·N———CO
    |     |              |     |
    CO    CO             CO    C<OH
    |     |              |       SO³K
C²H⁵·N———CO         C²H⁵·N———CO.
```

Methylamin.

War die Spaltung des Aethyltheobromins bei der Oxydation mit $KClO_3$ und HCl in analoger Weise wie beim Coffeïn erfolgt, so musste unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung des Methyl-Aethylalloxans das mit a bezeichnete Stickstoffatom in Verbindung mit der Methylgruppe in Form von Methylamin austreten, gleichgültig, ob hierbei die frühere Coffeïnformel von E. Fischer oder die jetzt von

diesem Forscher acceptierte Formel von Medicus zu Grunde gelegt wird:

```
        CH³·N———CH                        CH³·N———CO
            |    ||                           |     |
            CO   C — N·CH³(a)                 CO    C — N·CH³(a)
            |    |      >CO                   |     ||      >CH
   (b) C²H⁵·N———C = N               (b) C²H⁵·N———C — N
```

Um das Methylamin zu isolieren, dampfte ich die vom Monochloräthyltheobromin abfiltrierte und mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit, um die Salzsäure zu verjagen, zur Trockne und unterwarf den Rückstand mit Sodalösung der Destillation. Die übergehenden alkalischen Dämpfe fing ich in verdünnter Salzsäure auf. Nach dem Eindunsten des Destillats verblieb eine weisse, sehr zerfliessliche Salzmasse. Einen Teil derselben versetzte ich nach dem Lösen in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid. Sogleich schied sich Methylaminplatinchlorid in schönen Blättchen aus.

0,3140 der bei 100⁰ getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1302 Pt = 41,46 % Pt.

Berechnet für: $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)^2 PtCl_4$

Pt = 41,25 %.

Auch die Mutterlaugen dieses Platindoppelsalzes enthielten nur Methylamin- und kein Aethylamin-Platinchlorid.

Es ist demnach bei der Oxydation des Aethyltheobromins, Methylamin neben Apoäthyltheobromin und Methyl-Aethylalloxan gebildet worden. Diese Spaltungsprodukte würden mit der allerdings noch weiter zu stützenden Annahme im Einklang stehen, dass die in das Molekül des Theobromins eingeführte Aethylgruppe an dem mit b bezeichneten Stickstoffatome eingetreten ist.

Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br.

2. Mitteilung.

Von Dr. K. Gorter.

Assistent am pharmaz. Laboratorium der Universität Groningen.

Ueber das Pseudobaptisin.

(Eingegangen den 31. VII. 1897.)

Gelegentlich der Verarbeitung eines „Baptisin Merck“ [1]) auf das von mir Baptisin benannte Glykosid machte ich die Beobachtung, dass

---

[1]) Das „Baptisin Merck“ wird folgender Art aus der Baptisia-Wurzel erhalten:

„Die Wurzel wird mit heissem Weingeist ausgekocht, der Weingeist abdestilliert und das Extrakt mit Wasser verdünnt. Das Baptisin wird mit Tannin gefällt und der Niederschlag mit Bleioxyd zerlegt.“

das in diesem Präparat enthaltene Glykosid kein Baptisin war, sondern ein ganz neuer Körper, welchen ich mit dem Namen Pseudobaptisin belegen will.

Ich habe mich bei Herrn Merck über diese Anomalität erkundigt. Leider war es Herrn Merck trotz eingehender Nachforschungen nicht mehr möglich festzustellen, ob die den beiden von mir als verschieden erwiesenen Baptisinsendungen als Ausgangsmaterial dienende Wurzel von verschiedener Provenienz war.

Ich habe nämlich früher auch aus dem „Baptisin Merck" das von mir Baptisin benannte Glykosid abscheiden können und habe das jetzt vorliegende Pseudobaptisin voriges Jahr in der mir von der Firma Parke, Davis & Co. in Detroit zur Verfügung gestellten Wurzel von *Baptisia tinctoria* R.Br. auch nicht aufgefunden.

Es wäre daher möglich, dass die Wurzel von verschiedenen Baptisia-spezies im Handel als *Baptisia tinctoria*-Wurzel vorkommen: dadurch wäre die Verschiedenheit obengenannter Baptisinsendungen wohl zu erklären. Jedoch ist diese Frage augenblicklich nicht zu lösen. Es erscheint aber vom grössten Interesse, die Baptisia-Wurzel einer speziellen Prüfung auf das Pseudobaptisin zu unterziehen. Ich habe mich dazu bereits an die Herren Parke, Davis & Co. in Detroit gewendet mit der freundlichen Bitte, mir von neuem die Wurzel von *Baptisia tinctoria* R.Br. zur Verfügung stellen zu wollen. Von vornherein erscheint es mir aber unwahrscheinlich, dass ich dieses Glykosid übersehen konnte, weil, wie ich später erörtern werde, der neue Körper sich besonders in dem Acetylester seines Spaltungsproduktes von dem Triacetylbaptigenin unterscheidet.

Das Pseudobaptisin wurde durch Krystallisieren des „Baptisin Merck" erst aus verdünntem Alkohol, dann aus heissem Wasser und zuletzt durch nochmaliges Krystallisieren aus verdünntem Weingeist rein erhalten. Dasselbe bildet weisse, zarte, geschmacklose Krystallnadeln, welche sich als stickstofffrei erwiesen und wasserfrei bei 247—248° C. schmolzen.

Es löst sich bei Zimmertemperatur nicht in Wasser, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und verdünntem Weingeist, spielend leicht jedoch in Methylalkohol. Diese Lösung reagiert neutral auf Lackmus. Bei Siedetemperatur wird es von Wasser, 50% Weingeist und Aceton gelöst.

Es dreht in methylalkoholischer Lösung den polarisierten Lichtstrahl stark nach links. Ich fand:

$$[\alpha]_D = -101^0\ 40', \ c = 2, \ l = 2, \ t = 21^0.$$

Schwefelsäure allein färbt das Pseudobaptisin gelbbraun, später orangerot.

Erdmanns Reagens giebt schnell vorübergehende Grünfärbung, alsbald tritt eine rotviolette und eine rotbraune Farbe ein, welche sich beim Verdünnen mit Wasser in eine schön grüne umwandelt.

Mit einer Auflösung von wenig Jodsäure in konzentrierter Schwefelsäure tritt ein sehr wechselndes Farbenspiel ein: Violett, mennigrot, olivenfarbig und nachher gelb.

Das Millonsche Reagens färbt beim Kochen schwach rot.

Eisenchlorid färbt die methylalkoholische Lösung gelbbraun.

Beim kurzen Kochen reduziert das Pseudobaptisin die Fehlingsche Kupferlösung nicht, wohl nach vorherigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Pseudobaptisin krystallisiert aus verdünntem Weingeist mit $7\frac{1}{2}$ oder mit 4 Molekülen Krystallwasser und enthält über Schwefelsäure getrocknet deren noch $1\frac{1}{2}$. Diese $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser entweichen erst vollständig beim längeren Trocknen bei 125—130° C., wobei der Körper sich wenig gelb färbt.

Diese Resultate gehen aus folgenden Analysen hervor. Das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Pseudobaptisin wurde zwischen Fliesspapier gepresst, bis es daran keine Feuchtigkeit mehr abgab. Das in dieser Weise getrocknete Präparat wurde gleich analysiert.

0,2148 g gaben 0,3565 g CO^2 und 0,1192 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 7\frac{1}{2} H^2O$
C — 45,27 %	C — 45,44 %
H — 6,16 „	H — 6,31 „

0,2867 g verloren über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 0,0425 g.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 7\frac{1}{2} H^2O$
H^2O — 14,83 %.	6 H^2O — 15,15 %.

Eine andere Krystallisation, welche in der nämlichen Weise getrocknet war, gab bei der Analyse Werte, welche auf die Formel mit 4 H^2O stimmten.

0,3448 g gaben 0,6277 g CO^2 und 0,1807 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 4 H^2O$
C — 49,65 %	C — 49,85 %
H — 5,82 „	H — 5,85 „

Das über Schwefelsäure getrocknete Pseudobaptisin gab folgende Werte:

I. 0,2587 g gaben 0,5060 g CO^2 und 0,1307 g H^2O

II. 0,2281 „ „ 0,4457 „ CO^2 „ 0,1163 „ H^2O.

Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für: $C^{27}H^{30}O^{14} + 1\frac{1}{2} H^2O$.
C — 53,34 %	53,29 %	C — 53,55 %
H — 5,61 „	5,67 „	H — 5,45 „

Eine Krystallwasserbestimmung des exsiccatortrocknen Pseudobaptisins bei 125—130° C. gab folgendes Resultat:

0,2536 g verloren 0,0090 g an Gewicht.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 1\frac{1}{2} H^2O$
H^2O — 3,54 %.	H^2O — 4,46 %.

Eine Verbrennung des bei obiger Temperatur getrockneten Produktes charakterisierte es als wasserfreies Pseudobaptisin.

0,2446 g gaben 0,4966 g CO^2 und 0,1141 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14}$.
C — 55,37 %	C — 56,05 %
H — 5,18 „	H — 5,19 „

Für die weitere Bestätigung obiger Pseudobaptisinformel wurde die Molekulargrösse nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren zu bestimmen versucht. Ich wandte dabei Methylalkohol als Lösungsmittel an. Bei diesen Versuchen wurde die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass sich das Pseudobaptisin zuerst beinahe vollständig in dem Methylalkohol löst und sich dann alsbald als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag wieder abscheidet. Es hatten hierdurch die Molekulargewichtsbestimmungen nicht den erwünschten Erfolg.

Es war aber von Interesse, dieses eigentümliche Verhalten des schwefelsäure-trockenen Pseudobaptisins dem Methylalkohol gegenüber etwas näher zu studieren.

Methylalkohol - Pseudobaptisin.

$C^{27}H^{30}O^{14} + 1\frac{1}{2} H^2O + CH^4O$.

Wird 1 g schwefelsäure-trockenes Pseudobaptisin in 10 cc Methylalkohol gelöst und diese Lösung gut bedeckt während 12 Stunden sich selbst überlassen, so scheidet sich eine feste Krystallkruste ab. Diese Krystalle wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier schnell getrocknet und dann gleich analysiert.

Hierbei gaben 0,2208 g Substanz 0,4272 g CO^2 und 0,1120 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 1\frac{1}{2} H^2O + CH^4O$
C — 52,77 %	C — 52,75 %
H — 5,64 „	H — 5,80 „

Es hat sich hierbei somit ein Methylalkohol-Pseudobaptisin gebildet. Merkwürdigerweise verliert diese Substanz über Schwefelsäure schon sowohl den Methylalkohol, wie das Krystallwasser und es hinterbleibt das wasserfreie Pseudobaptisin vom Schmp. 247—249° C.

0,2095 g gaben 0,4302 g CO^2 und 0,1000 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14}$
C — 56,00 %	C — 56,05 %
H — 5,30 „	H — 5,19 „

Das in dieser Weise erhaltene krystallwasserfreie Pseudobaptisin war unlöslich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform und Essigäther. Erst beim längeren Kochen nimmt Wasser etwas davon auf.

Hydrolytische Spaltung des Pseudobaptisins.

Wird das Pseudobaptisin während einiger Zeit am Rückflusskühler mit 10%iger Schwefelsäure gekocht, so löst sich die Substanz zuerst zur klaren, farblosen Flüssigkeit, welche jedoch bald ein weisses, in Wasser unlösliches Spaltungsprodukt ausscheidet. Dieses Spaltungsprodukt habe ich Pseudobaptigenin genannt. Es wurde von der überstehenden farblosen Flüssigkeit abfiltriert, aus dem Filtrat entfernte ich die Schwefelsäure mit Kreide und konzentrierte die Lösung nach abermaligem Filtrieren im Wasserbade. Die einigermafsen konzentrierte Lösung erwärmte ich im Wasserbade mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin. Das hierbei ausgeschiedene Osazon wurde abgesogen, getrocknet und mit 95%igem Alkohol ausgekocht. Aus der heissen weingeistigen Lösung krystallisierte beim Abkühlen ein Osazon vom Schmp. 203° C. Mit der Mutterlauge wurde der ungelöste Anteil des Rohosazons nochmals ausgekocht. Es resultierte in dieser Weise noch eine zweite und eine dritte Krystallisation vom Schmp. 202—203° C. und 204° C. Dieses Osazon ist somit in seinem Schmelzpunke mit dem Glykosazon identifiziert. Die letzte Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt und die hierbei abgeschiedene Fällung mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. In dieser Weise gelang es leicht analysenreines Rhamnosazon vom Schmp. 179—180° C. zu gewinnen.

Die Identität beider Osazone mit dem Glykosazon bez. Rhamnosazon wurde weiter durch die Elementaranalyse sichergestellt.

0,2478 g Glykosazon gaben 0,5410 g CO^2 und 0,1471 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{18}H^{22}N^4O^4$
C — 59,55 %	C — 60,33 %
H — 6,59 „	H — 6,14 „

0,1903 g bei 100° getrocknetes Rhamnosazon gaben 0,4385 g CO^2 und 0,1194 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{18}H^{22}N^4O^3$
C — 62,84 %	C — 63,16 %
H — 6,97 „	H — 6,43 „

Pseudobaptigenin.
$C^{15}H^{10}O^5$.

Das Pseudobaptigenin ist ein weisses Krystallpulver, welches unlöslich ist in kaltem Wasser, Aceton, Methylalkohol und Weingeist, sich dagegen wenig in heissem Aceton und Methylalkohol löst. Aus letzterer Flüssigkeit krystallisiert es beim Abkühlen in typischen, knäuelförmigen Gebilden.

Es ist bei 270° C. noch nicht geschmolzen.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

I. 0,1942 g gaben 0,4767 g CO^2 und 0,0712 g H^2O
II. 0,1924 „ „ 0,4720 „ CO^2 „ 0,0703 „ H^2O
III. 0,1577 „ „ 0,3843 „ CO^2 „ 0,0537 „ H^2O.

Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C^{15}H^{10}O^5$
C —	66,95 %	66,90 %	66,46 %	C — 66,66 %
H —	4,07 „	4,06 „	3,78 „	H — 3,70 „

Beim Zusammenbringen mit 5 %iger Natronlauge bildet das Pseudobaptigenin eine schön krystallinische Natriumverbindung, welche durch Zusatz von Wasser sich löst und aus dieser Lösung durch Chlornatrium wieder ausgesalzen wird.

Auch Ammoniakflüssigkeit löst beim gelinden Erwärmen das Pseudobaptigenin. Diese Lösung wird durch Bleiacetat gefällt und reduziert die amoniakalische Silberlösung nicht.

Es konnte nach dem Zeisel'schen Verfahren keine Oxymethylgruppe aufgefunden werden.

Obenstehende analytische Ergebnisse lassen die hydrolytische Spaltung des Pseudobaptisins folgendermafsen formulieren:

$$\underset{\text{Ps. baptisin}}{C^{27}H^{30}O^{14}} + 3\,H^2O = \underset{\text{Ps. baptigenin}}{C^{15}H^{10}O^5} + \underset{\text{Glykose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C^6H^{14}O^6}$$

Auch in quantitativer Hinsicht entspricht diese Formel dem thatsächlichen Befund.

0.550 g des exsiccatortrocknen Pseudobaptisins wurde mit 15 cc 16 %iger Schwefelsäure während einer Stunde mit Rückfluss gekocht. Das abgeschiedene Pseudobaptigenin wog 0,250 g; das Filtrat wurde auf 25 cc angefüllt und hierin der Zucker polarimetrisch bestimmt. Ich fand im 2 cm-Rohr $\alpha_D = 45'$.

	Gefunden:	Ber. für $C^{27}H^{30}O^{14} + 1\frac{1}{2}\,H^2O$
Als Glykose berechnet	32,47 %	34,38 %
Baptigenin	45,4 „	44,63 „

Einwirkung von Natronlauge auf das Pseudobaptigenin.

Wenn man 0,5 g Pseudobaptigenin während einer Stunde unter Rückfluss mit 50 cc 5 %iger Natronlauge kocht, dann löst sich die Substanz leicht zur weinroten Flüssigkeit. Beim Ansäuern mit Phosphorsäure wird diese Lösung milchigtrübe, löst sich dann aber beim Kochen unter Abscheidung einer geringen Menge einer schmierigen Masse. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisierte nunmehr ein Körper in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 143—145° C.

Die Ausbeute an dieser, noch etwas unreinen Substanz betrug etwa 50 %. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von etwas Tierkohle wurde die Substanz in ganz weissen Krystallblättchen vom Schmelzp. 146—147° C. erhalten.

Sie waren unlöslich in kaltem Wasser, lösten sich bei Zimmertemperatur leicht in 95 %igem Alkohol, Aceton, Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit.

Die alkoholische Lösung reagierte ganz schwach sauer auf Lackmus und gab mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, welche durch Sodalösung verschwand. Natriumhypochlorit gab gleichfalls eine Rotfärbung. Mit dem Millon'schen Reagens entstand keine charakteristische Farbenreaktion. Der Körper reduzierte beim Kochen die Fehling'sche Kupferlösung nicht, wohl aber nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur die ammoniakalische Silberlösung.

In seinem gesamten Verhalten zu Reagentien zeigt die Substanz somit die grösste Uebereinstimmung mit dem Baptigenetin[1]), dem früher von mir beschriebenen Spaltungsprodukt des Baptigenins. Ich habe damals den Schmelzpunkt des Baptigenetins zu 148° C. angegeben.

Die Identität beider Körper wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt.

0,1178 g gaben 0,2829 g CO^2 und 0,0513 g H^2O.

Gefunden:	Ber. für $C^{12}H^{10}O^4$
C — 65,50 %	C — 66,06 %
H — 4,84 „	H — 4,59 „

Weiter habe ich dargethan, dass das Baptigenetin aus dem Pseudobaptigenin unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure hervorgeht. Die bei dieser Spaltung gebildete Ameisensäure wurde quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 0.200 g Pseudobaptigenin mit 30 cc 5 %iger Natronlauge während einer Stunde unter Rückfluss gekocht und dann die Ameisensäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure im Dampfstrome abdestilliert und im Destillat mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge bestimmt.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für: $C^{15}H^{10}O^5$
Ameisensäure	34,60 %	33,81 %	$2\,CH^2O^2$ — 34,08 %.

Aus diesen Daten geht unzweifelhaft hervor, dass sich bei der Einwirkung von 5 %iger Natronlauge zwei Moleküle Ameisensäure aus dem Pseudobaptigenin abspalten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1897. 327.

Monoacetylpseudobaptigenin.
$C^{15}H^{9}O^{5}(C^{2}H^{3}O)$.

Für die weitere Charakterisierung des Pseudobaptigenins wurde ein Acetylester dargestellt, welcher sich als sehr verschieden von dem Triacetylbaptigenin[1]) erwies.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke 1 g Pseudobaptigenin mit 1 g frisch entwässerten essigsauren Natriums und 10 g Essigsäureanhydrid während zweier Stunden am Rückflusskühler auf der Asbestpappe. Das Reaktionsprodukt wurde dann aus der nur wenig gefärbten Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefällt, abgesogen, getrocknet und in Aceton gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten der Acetonlösung an der Luft schied sich der neue Körper in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen aus.

Diese Krystalle verloren beim Trocknen bei 100° C. nichts an Gewicht und schmolzen bei 173° C.

Sie waren bei Zimmertemperatur in Wasser, 95 %igem Weingeist und Ligroin unlöslich, leicht löslich dagegen in Essigäther und Benzol. Auch Aceton löst ziemlich leicht in der Kälte, leichter beim Erhitzen.

Die Elementaranalyse gab Daten, welche mit der Formel eines Monoacetylpseudobaptigenins in genügender Uebereinstimmung stehen.

I.	0,2061 g	gaben	0,4964 g	CO^2	und	0,0731 g	H^2O
II.	0,2354 „	„	0,5687 „	CO^2	„	0,0862 „	H^2O
III.	0,2546 „	„	0,6126 „	CO^2	„	0,0922 „	H^2O.

Gefunden:				Berechnet für: $C^{15}H^{9}O^{5}(C^{2}H^{3}O)$
	I.	II.	III.	
C —	65,70 %	65,89 %	65,62 %	C — 65,38 %
H —	3,94 „	4,07 „	4,02 „	H — 3,84 „

Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch eine Acetylbestimmung bestätigt. Bei der Berechnung der hierbei erzielten Resultate ist der zu gleicher Zeit abgespaltenen Ameisensäure Rechnung getragen.

0,273 g Substanz wurde mit 5 % Natronlauge bis zur Lösung gekocht, was etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Hierbei färbte die Lösung sich allmählich weinrot. Sie wurde dann mit Phosphorsäure stark angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Das Gesamtdestillat verbrauchte 25,6 ccm $^1/_{10}$ norm. Kalilauge.

Gefunden:	Für $C^{15}H^{9}O^{5}(C^{2}H^{3}O)$:
Als C^2H^3O berechnet — 40,3 %.	Als C^2H^3O berechnet — 41,3 %.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1897. 311.

Der Inhalt des Destillationskolbens wurde mit viel Wasser ausgekocht und von der geringen Menge harzhaltiger Substanz abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich das Baptigenetin in Krystallen vom Schmp. 143°—145° aus.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass unter noch nicht genau festgestellten Bedingungen sich nicht das Baptigenetin ausscheidet, sondern ein Körper, welcher nach dem Umkrytallisieren aus verdünntem Alkohol bei 129—130° C. schmilzt. Diese Substanz krystallisiert in dünnen Nadeln und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.

Eine Verbrennung gab Daten, welche auf die Formel $C^{13}H^{12}O^4$ stimmen.

0,1686 g gaben 0,4122 g CO^2 und 0,0788 g H^2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{13}H^{12}O^4$
C — 66,67 %	C — 67,15 %
H — 5,19 „	H — 5,17 „

Es fällt hierbei sogleich auf, dass dieser Körper um CH^2 von dem Baptigenetin differiert. Allem Anschein nach ist diese Substanz als ein Methylbaptigenetin zu deuten. Bemerkenswert wäre dabei, dass das Pseudobaptigenin keine Methoxylgruppe enthält. Ich hoffe in nächster Zeit den Zusammenhang dieser Körper näher zu studieren. Vorläufig wäre die Spaltung durch Natronlauge nach den vorliegenden Erfahrungen schon folgendermafsen zu formulieren:

$$\underset{\text{Pseudo-baptigenin.}}{C^{15}H^{10}O^5} + 3\,H^2O = \underset{\text{Methylbaptigenetin (?).}}{C^{13}H^{12}O^4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2\,CH^2O^2}.$$

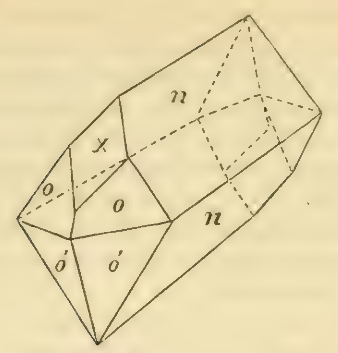
$$\underset{\text{Pseudo-baptigenin.}}{C^{15}H^{10}O^5} + 4\,H^2O = \underset{\text{Baptigenetin.}}{C^{12}H^{10}O^4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2\,CH^2O^2} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH^4O}.$$

Herr Dr. F. J. P. van Calker, Professor der Mineralogie an der hiesigen Universität, hatte die Güte, das Monoacetylpseudobaptigenin krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Die erzielten Resultate seien hier mitgeteilt.

Krystalle von etwa 2½ mm Länge, von prismatischem Habitus.
Krystalle monoklin.

$$a : b : c = 0{,}96496 : 1 : 1{,}42154$$
$$\angle \beta = 81^0\ 21'\ 43''$$

Säulenförmig nach der klinodiagonalen Axe (klinodomatisch).



Kombination:	n	o'	o	x
	P∞	· 2 P ·	— 2 P ·	$\frac{17}{25}$ P∞.
	$\{011\}$	$\{221\}$	$\{\bar{2}21\}$	$\{17 \cdot 0 \cdot 25\}$

$$011 : 01\bar{1} = 70^{0}\ 15'$$
$$2\bar{2}1 : 221 = 81^{0}\ 45'\ 30''$$
$$221 : 22\bar{1} = 27^{0}\ 15'\ 45''$$
$$2\bar{2}\bar{1} : 22\bar{1} = 86^{0}\ 57'\ 15''$$
$$17 \cdot 0 \cdot 25 : 011 = 64^{0}\ 21'\ 15''.$$

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf $\{010\}$ Dispersion horizontale, starke Doppelbrechung.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

Beiträge zur Kenntnis der Jaborandiblätter.

Von Hermann Geiger.

(Eingegangen am 17. 8. 1897.)

Unter der Menge von Drogen, die uns Amerika zu Heilzwecken liefert, sind viele, deren Abstammung nur mangelhaft bekannt ist. Zu diesen gehört die unter dem Namen Jaborandi von Brasilien gekommene Droge, die ihrer wertvollen Eigenschaften wegen sofort hochgeschätzt wurde und einige der wenigen neuen Drogen ist, welche in die Pharmakopöen der verschiedensten Länder aufgenommen worden sind.

Als Stammpflanze der von Dr. Coutinho im Jahre 1872 nach Europa gesandten Blätter galt seit Baillons Bestimmung Pilocarpus pennatifolius Lem. Die Bestimmung Lemaires wurde aber nicht von allen Seiten voll anerkannt und es erschien im Laufe der Jahre eine grosse Reihe von Arbeiten, die sich immer wieder mit der Frage nach der Abstammung der neuen Droge befassten, ohne eine endgiltige Aufklärung zu geben. Doch wurde wiederholt festgestellt, dass die Droge in einzelnen Punkten von Pilocarpus pennatifolius abweiche, oder dass neben der genannten eine zweite von der ersten kaum zu unterscheidende Art vorkomme.

1896 erschien dann von Holmes eine Arbeit[1]), in der er eine neue Spezies, Pilocarpus Jaborandi Holmes als Stammpflanze der echten Jaborandiblätter bezeichnet, während 4 andere Spezies derselben Art als Verfälschungen genannt werden.

Vogl[2]), der eine anatomisch-mikroskopische Untersuchung einiger dieser Sorten vornahm, konnte sich den Holmes'schen Resultaten nicht ganz anschliessen und kann besonders die beiden Spezies Pilocarpus Jaborandi Holmes und Pilocarpus pennatifolius Lem. nicht sicher unterscheiden, da ihm die Holmes'schen Angaben nicht genügend erscheinen zur Aufstellung einer neuen Art. Er hält vorläufig beide Spezies für identisch.

Um, wenn möglich, zur Klärung der Frage nach der Abstammung der offizinellen Blätter und der in neuester Zeit aufgetauchten neuen Sorten etwas beizutragen, habe ich es auf Veranlassung von Herrn Prof. Hartwich unternommen, durch ein eingehendes Studium aller im Handel befindlichen Sorten zu untersuchen, wie viele und welche Arten der Gattung Pilocarpus darunter vertreten sind und ob die anatomische Untersuchung nicht neue Merkmale zur Unterscheidung der einzelnen Arten liefert. Ich gebe im folgenden die gewonnenen Resultate kurz wieder und verweise im übrigen und besonders wegen der Abbildungen auf meine in Kürze erscheinende vollständige Arbeit.

Pharmakognostischer Teil.

Wie schon erwähnt, herrschte von Anfang an unter den Pharmakognosten wenig Klarheit darüber, ob nur eine Pilocarpus-Art die Droge liefere, und welche das sei, oder ob daneben noch eine zweite vorkomme. Die bisherigen Untersuchungen haben darüber keine völlige Klarheit geschafft.

---

1) Pharm. Journ. a. Tr. [4] I p. 520 und 539.

2) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. Jan. 1896.

Dazu treten seit einigen Jahren neue Sorten in immer wechselnder Beschaffenheit auf, die die Frage immer verwickelter machten. Wie ebenfalls schon erwähnt, hat dann Holmes hervorgehoben, dass 5 Pilocarpus-Arten die Droge liefern. Ich habe mich den Holmes'schen Bestimmungen bis auf eine anschliessen können und dieselben sowohl nach makroskopischer wie mikroskopischer Richtung vervollständigen können.

Holmes glaubt, dass jede Art nur aus einem Ausfuhrhafen zu uns gelange und benannte jede Sorte danach, sodass sich jede Art mit einer solchen Sorte deckt. Es trat also zu den oben genannten Aufgaben die fernere dazu, zu untersuchen, ob in der That diese nach den Häfen bezeichneten Handelssorten sich mit den Arten decken. Dazu war vor allem ein möglichst umfangreiches Material nötig. Dieses verschaffte ich mir aus den grossen Drogenhäusern Deutschlands und der Schweiz und unternahm im Sommer 1896 zur Vervollständigung desselben und zum Studium der Herbarien eine Reise nach Genf, Berlin, Hamburg und London.

Das so vervollständigte Material ermöglichte nun nicht nur die anatomische Untersuchung der Blätter und übrigen Pflanzenteile, sondern gestattete auch das Herantreten an rein systematische Fragen. Dabei musste es sich hauptsächlich darum handeln, die Arten so zu beschreiben in makroskopischer und mikroskopischer Hinsicht, dass eine Verwechslung nicht mehr stattfinden kann. Dann muss der Chemiker zeigen, welche Arten Pilocarpin enthalten, und welche den höchsten Gehalt davon aufweist und dann wird wohl diejenige Art als offizinelle bezeichnet werden müssen, welche punkto Pilocarpingehalt an erster Stelle steht. Bei diesen Alkaloidbestimmungen werden nun hoffentlich keine so weiten Schwankungen bei einer und derselben Art vorkommen, wie sie uns bisher gemeldet wurden, wo nie feststand, dass wirklich reine Sorten zur Untersuchung vorlagen.

Schon in Hamburg, wo etwa 120 Ballen der Droge untersucht werden konnten, stellte es sich heraus, dass die von Holmes jeder Sorte gegebene Handelsbezeichnung nach Ausfuhrhäfen und Vaterland (Pernambuco-, Paraguay-, Ceara-, Maranham- und Aracati-Jaborandi) nicht anzunehmen ist, da die Originalballen gegenwärtig fast immer aus 2—3 untereinandergemischten Sorten bestehen, und da die einzelnen Ballen nicht immer aus dem Hinterlande des betreffenden Hafens stammen, sondern oft von anderswoher dahin geschafft und zusammen von einem Hafen ausgeführt werden. So erfuhr ich in Hamburg, dass die sämtlichen damals dort lagernden Ballen mit einem Schiff aus Ceara gekommen waren. Es bestanden aber die Ballen meist aus Mischungen von Pilocarpus Jaborandi, P. spicatus, P. micro-

phyllus und P. trachylophus. Daraus ist zu ersehen, dass die Holmes'schen Handelsbezeichnungen nicht aufrecht zu halten sind.

Ferner wurde festgestellt, dass 6 verschiedene Pflanzen Jaborandiblätter liefern, unter denen Holmes Pilocarpus Jaborandi als die echte Droge bezeichnet, wobei er zugleich versteht, dass dies die ursprünglich von Dr. Coutinho nach Europa gesandte Pflanze sei, und dass sie den höchsten Alkaloidgehalt zeige. Daneben finden sich als falsche Jaborandi zu bezeichnend Blätter und Zweige von Pilocarpus pennatifolius Lem., Pilocarpus trachylophus Holmes, Pilocarpus microphyllus Stapf, Pilocarpus spicatus(?) St. Hil. und in neuester Zeit ein als Substitution von Pilocarpus microphyllus zu betrachtendes Blatt, das Holmes als neue Swartzia (decipiens) bezeichnet. Von letzterem Blatt fand ich in Hamburg im Sommer 1896 mehrere Ballen, während Pilocarpus pennatifolius gegenwärtig nicht im Handel zu finden ist. Zur folgenden Besprechung bediene ich mich der Holmes'schen Namen und verweise dabei speziell auf den botanischen Teil dieser Arbeit, in welchem die Zulässigkeit derselben besprochen wird.

I. Makroskopische Untersuchung.

Warum die bisher meist versuchte makroskopische Unterscheidung der Blätter keine sicheren Anhaltspunkte zur Unterscheidung der verschiedenen Sorten giebt, liegt daran, dass Konsistenz des Blattes, Grösse, Behaarung etc. bei derselben Art derart wechselt, dass es auch dem geübten Auge oft schwer fällt, die Arten auseinander zu halten.

Bei den früheren Untersuchungen wurde versucht, von der Nervatur sichere Unterschiede herzuleiten, doch fand ich an dem umfangreichen Material, das mir zum Vergleich vorlag, alle diese Verhältnisse so grossen Schwankungen unterworfen, dass es nicht möglich war, darauf durchgängige, wesentliche Unterschiede zu gründen.

Sicher können aber schon von blossem Auge unterschieden werden:

1. Pilocarpus pennatifolius Lem. von Pilocarpus Jaborandi Holmes durch die fahlgraue Farbe des Blattes, den spitz zulaufenden Blattgrund aller Blättchen und den nur sehr schwach oberseits vorragenden Mittelnerv der Blättchen. (Pilocarpus Jaborandi Holmes hat dagegen eine dunkel- oft braungrüne Farbe, ein ungleichhälftiges, am Grunde stumpfes Blättchen mit deutlich oberseits vorragendem Mittelnerv.)

2. Pilocarpus microphyllus Stapf durch den geflügelten Blattstiel und die Kleinheit der Blättchen.

3. Pilocarpus spicatus St. Hil. mit unregelmässiger Anastomose der Nerven und lauter einfachen Blättern, wogegen die Nervatur aller übrigen Arten gegen den Rand hin regelmässig schlingläufig und ausserdem eine deutliche Randnervatur vorhanden ist. Diese Art ist die einzige mit nur einfachen Blättern.

Schon hier möge bemerkt werden, dass bei allen Arten mit gefiederten Blättern auch solche — und zwar manchmal in beträchtlicher Zahl vorkommen — die auf das Endblättchen reduziert sind. Sonst wurde die Fiederung gefunden für

Pilocarpus	Jaborandi	höchstens	4jochig
„	pennatifolius	„	3 „
„	trachylophus	„	3 „
„	microphyllus	„	5 „
Swartzia	decipiens	„	5 „

Schon darin wichen die früheren botanischen und pharmakognostischen Bearbeiter der Droge von einander ab, dass die Jaborandiblätter bald als 3jochig- bald 4jochig-gefiedert bezeichnet wurden. Das sehr umfangreiche trockene wie lebende, daraufhin untersuchte Material blieb aber streng in den oben angegebenen Grenzen. Diese Thatsache allein lässt uns in der früheren Litteratur jedesmal sicher erkennen, ob Pilocarpus pennatifolius oder P. Jaborandi zur Untersuchung vorlag, und zwar lässt sich die Vermischung beider Sorten bis in die ersten Arbeiten über den Gegenstand zurück verfolgen.

Zur sicheren Unterscheidung der Arten kann aber die Zahl der Joche nur selten verwendet werden, da die Blättchen meist von der Rachis abgefallen sind, wenn sie in die Hand des Apothekers gelangen. — Die makroskopische Untersuchung ergab, wie aus obigen Angaben ersichtlich, bei weitem nicht überall befriedigende Resultate, während die

II. Mikroskopische Untersuchung

des Blattes für einige Arten recht deutliche Unterschiede ergab. Doch reichen auch diese noch nicht zur sicheren Charakterisierung aller im Handel befindlichen Sorten aus. Daher untersuchte ich auch Blattstiel, Stengel, Frucht und Samen, und gelangte bei Berücksichtigung aller dieser Pflanzenteile zu befriedigenden Resultaten, welche im folgenden in ihren wesentlichen Punkten mitgeteilt werden sollen.

Damit ich aber die Resultate kurz zusammenfassen kann, stelle ich der Einzelbeschreibung die gedrängte Beschreibung der der Gattung Pilocarpus eigenen anatomischen Verhältnisse voraus.

a) *Blatt:* Bifacial; einfache ziemlich stark verdickte Epidermis; einreihige Palissadenschicht mit Einschlüssen von Calciumoxalat

in morgensternartigen Aggregaten; lockeres Schwammparenchym mit Calciumoxalat, wie eben erwähnt; schizolysigene Sekreträume unregelmässig zerstreut, besonders in der Nähe der Epidermis. Stomatien nur auf der Unterseite. Die innere Atemhöhle oft verstopft mit kleinen morgensternförmigen Aggregaten von Calciumoxalat; Mittelnerv umgeben von einem Faserring. Collenchym in der Nähe des Mittelnervs vorhanden, aber nicht bedeutend. Haare einfach, einzellig. Drüsenhaare ähnlich den bei Labiaten vorkommenden, mehr oder weniger in die Epidermis eingesenkt, ober- wie unterseits vorkommend.

b) *Der Blattstiel* der zu einfachen Blättern reduzierten Fiederblätter zeigt blind verlaufende Gefässbündel an den Stellen, wo am gefiederten Blatte Blättchen sitzen. Der Blattstiel der gänzlich einfachblättrigen Arten (spicatus) ist in seinem Bau ganz normal und zeigt keine Spur einer rudimentären Fiederung.

c) *Stengel*, einfache, stark verdickte Epidermis; Borkebildung spät beginnend, doch bei den Arten wechselnd. Collenchym der primären Rinde schwach entwickelt; Sekreträume besonders nahe der Epidermis, nur in der Rinde. In der Rinde ein gemischter, sklerotischer Ring, bestehend aus den Bündeln der primären Bastfasern und dem zu Steinzellen umgewandelten, dazwischen liegenden Parenchym.

Markstrahlen 1—4 reihig, ohne konstante Verhältnisse bei den einzelnen Arten. Xylem mit Parenchymbrücken zwischen den Markstrahlen. Mark früh verholzt mit getüpfelten Zellen; Zellinhalt reichlich Gerbstoff und Oxalatkrystalle. Die letzteren kommen mit Ausnahme von Holz und Markstrahlen auch in den übrigen Teilen des Stengels vor, in der Rinde mit einer Ausnahme stets in Drusen. Eigentümlicher Wechsel von Einzelkrystallen und Drusen im Mark bei verschiedenem Alter des Stengels.

d) *Fruchtschale.* Eine stark verdickte Epidermis, unter welcher eine ein- bis mehrreihige Steinzellschicht verläuft. Darauf folgt Collenchym mit einzelnen eingestreuten Steinzellen und Sekreträumen, nahe der Innenseite verläuft ein starker Belag von Gefässbündeln, welche beim Eintrocknen der Fruchtschale als Rippen äusserlich sichtbar werden.

e) *Same.* Samenschale mit mächtig verdickter, dunkel gefärbter Epidermis („Farb- oder Pigmentschicht"). Darauf folgt eine „Hartschicht" in wechselnder Dicke bestehend aus stark verdickten, getüpfelten, in der Richtung der Vertikalen zusammengedrückten, unregelmässigen Zellen, deren äussere Schichten verholzt sind, während die innerste Schicht unverholzt ist. Auf die Hartschicht folgt nach innen eine Schicht grosszelliger, verholzter Zellen, deren Wände leiterartige Verdickungsleisten zeigen. Zwischen dieser und der vorigen Hartschicht

kommt eventuell eine innere Farbschicht vor. An die Schicht leiterartig verdickter Zellen legt sich die Nährschicht an, welche die Samenschale mit den Cotyledonen verbindet. Diese kann aber so stark obliterieren, dass sie nicht zu erkennen ist. Die Cotyledonen enthalten Aleuron, Fett, Sekreträume.

I. Pilocarpus Jaborandi Holmes.

Der das Gefässbündel umgebende Faserring im Mittelnerv des Blättchens ist sehr stark entwickelt und fast kontinuierlich. Poehl[1]) machte diese Beobachtung zuerst und fand darin die von ihm untersuchten Blätter so verschieden von Piloc. pennatifol., wo jener Bastbelag viel schwächer entwickelt ist und nur in einzelnen Gruppen das Bündel umgiebt, dass er annahm, es liege eine neue Spezies vor, ohne diese Beobachtung jedoch weiter zu verfolgen. Ich konnte beobachten, dass diese Verhältnisse konstant sind, doch muss man vorsichtig sein, bei verschiedenen Altersstadien der Blätter nicht irregefürt zu werden, indem der Faserring sich im Laufe der Zeit bedeutend verstärkt. Die Grösse der Epidermiszellen der Blattoberseite beträgt von der Fläche aus gesehen durchschnittlich 30:45 μ, diejenige der Unterseite 31:43 μ. Höhe der Palissadenschicht 23—52 μ. Die Drüsenhaare sind kaum in die Epidermis eingesenkt. Länge der Haare 440—600 μ. Im Stengel ist die Sklerose der Mittelrinde sehr stark. Besonders bei mehrjährigen Rinden bildet das sklerosierte Parenchym mit den Faserbündeln etc. einen breiten Ring. Dazu kommt noch die Bildung stark radialgestreckter Steinzellen an der Aussenseite der Faserbündel, welche also anfangs Gruppenweise später auch in kontinuierlicher Reihe den Bast umgeben. Diese radialgestreckten Steinzellen sind für Piloc. Jaborandi charakteristisch. Es findet sich eine Abbildung derselben schon bei Lanessan[2]) ohne dass darauf Wert gelegt wurde und bei Semenow[3]) als aus der Rinde von Pilocarpus pennatifolius stammend. Aber es schien gerade wichtig zu konstatieren, dass diese Zellen für Pilocarpus Jaborandi charakteristisch sind und in der Rinde der anderen Arten nicht vorkommen. Offenbar hat Semenow Blätter von Pilocarpus pennatifolius und Rinde von P. Jaborandi untersucht, in der Meinung, beide stammten von derselben Pflanze.

---

[1]) Poehl. Untersuchung der Blätter von Pilocarpus officinalis, St. Petersburg 1879.

[2]) Lanessan, Histoire des drogues T. I. p. 255. Uebersetzung der Pharmacographia von Flückiger und Hanbury.

[3]) Semenow, Pharm. Ztschr. f. Russl. 1889, No. 37—47.

2. Pilocarpus pennatifolius Lem.

Gegenüber P. Jaborandi ist hier die Höhe der Palissaden zu konstatieren (36—72 μ). Die Drüsenhaare auf beiden Blattflächen sind tief in die Epidermis versenkt, sodass ihre Spitze nicht über die Blattfläche hinausragt. Die Epidermiszellen der Blattunterseite sind schwach papillös vorgewölbt. Aehnliches findet sich bei Holmes' P. trachylophus; doch unterscheiden sich dadurch P. Jaborandi und P. pennatifolius deutlich. Grösse der Epidermiszellen der Blattoberseite 33:25 μ. Die im ganzen spärlichen aber an allen Blättern besonders in der Nähe des Mittelnervs vorhandenen Haare messen 40—52 μ. Die bei P. Jaborandi hervorgehobenen Gruppen von Steinzellen der Rinde in der Nähe des Bastringes sind hier wie an allen Arten vorhanden, aber stark tangential gestreckt.

In der Samenschale findet sich ausser der äusseren noch eine innere Pigmentschicht zwischen Hartschicht und der leiterartig verdickten Schicht, bestehend aus isodiametrischen, unregelmässig hufeisenförmig verdickten Zellen. Diese innere Pigmentschicht kann für P. pennatifolius als sicheres Kennzeichen angesehen werden, da sie bei keiner anderen Art beobachtet wurde.

3. Pilocarpus trachylophus Holmes

wurde, gestützt auf Vogls[1]) Untersuchung, bearbeitet und diese in manchen Punkten ergänzt.

Die Palissadenhöhe mit 75—104 μ ist die bedeutendste aller untersuchten Arten. Das Blatt ist unterseits mit dichten, krausen, einfachen Haaren (bis 430 μ) besetzt. Ausserdem finden sich die gewönlichen Drüsenhaare (nicht in die Epidermis versenkt) und mehrzellige, keulenartige Haare, welch letztere an Blättern und Blattstiel nur dieser Art beobachtet wurden.

Die bei P. pennatifolius schon erwähnte Vorwölbung der Epidermiszellen der Unterseite des Blattes findet sich auch bei P. trachylophus. In allen Epidermiszellen der Unterseite und in vielen derjenigen der Oberseite des Blattes finden sich eigentümliche Sphärokrystalle oder kugelige Krystallaggregate, auch traubenförmige weisse Massen, welche Vogl[2]) für Hesperidin ansprechen möchte. Sie sind unlöslich in Alkohol, Cloralhydrat, mit gelber Farbe leicht löslich in verdünnter Lauge. Aehnliche Krystalle wurden in den verschiedensten Pflanzen aufgefunden, doch scheint es recht zweifelhaft, ob die oben genannten Eigenschaften genügen, einen Körper als Hesperidin zu nennen. So

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

kann Hartwich bei den in Aleppo-Gallen gefundenen Sphärokrystallen die für Hesperidin angegebenen Reaktionen nicht konstant finden. [1]) Das häufige Vorkommen jener Sphärokrystalle ist recht chrakteristisch für P. trachylophus. In der Fruchtschale fällt das Vorkommen von kleinen Gefässbündeln an der Aussenseite auf, während die Gefässe bei den anderen Arten ausschliesslich auf der Innenseite liegen.

4. Pilocarpus microphyllus Stapf.

Die Blätter unterscheiden sich schon äusserlich wesentlich von denen anderer Arten. Anatomisch konnte wenig charakteristisches nachgewiesen werden, indem der anatomische Bau vom Typus der Art kaum abweicht.

Bemerkenswert sind die Epidermiszellen mit ihren wellenförmigen Wänden und deutlichen Randtüpfeln. Die Stomatien sind die kleinsten aller untersuchten Arten (20—30 μ), meist rund. Die Gesamtdicke der Blattspreite beträgt ziemlich konstant 185 μ (weniger als der Durchschnitt der anderen Arten). Im Querschnitt wird stets auffallen, dass der Mittelnerv des Blättchens oberseits mehr vorragt als unterseits.

5. Pilocarpus spicatus St. Hil.

Unterscheidet sich von den anderen Arten hauptsächlich durch seine einfachen Blätter. Dazu kommen weitere Unterschiede:

Das Blatt hat oft an einzelnen Stellen, besonders gegen den Blattrand hin, aber nicht regelmässig, ein deutlich ausgebildetes Hypoderm. Ebenso kommt ohne Regelmässigkeit eine doppelte Palissadenschicht vor. Drüsenhaare kommen wie bei der vorigen Art nur selten vor und sind, wo sie sich finden, nicht eingesenkt. Behaarung des Blattes sehr schwach. In der Nähe des Mittelnervs im Blatt kommen Einzelkrystalle von Calciumoxalat vor, während die anderen Arten im Blatt Oxalat nur in morgensternförmigen Aggregaten führen. Grosse Bastfasern umgeben das Gefässbündel im Mittelnerv.

Ein weiteres Vorkommen von Einzelkrystallen bildet ein wertvolles Merkmal für P. spicatus. Während an den bisher beschriebenen Arten nur im Mark älterer Stengel Einzelkrystalle gefunden wurden, kommen hier in der Nähe des gemischten sklerotischen Ringes in der Rinde solche vor. Ebenso wurden im Parenchym der primären Rinde bei P. spicatus Einzelkrystalle gefunden.

Die später daraufhin untersuchten P. subcoriacens Engl. und P. Ypanemensis Engl. und Originalmaterial von P. spicatus St. Hil.

---

[1]) Hartwich, Archiv d. Pharm. 1883 p. 822 ff.

ergaben alle dasselbe Verhalten, worauf bei der Besprechung speziell botanischer Fragen weiter unten noch einmal hingewiesen wird. Die sich sonst bei allen Arten findende Schicht leiterartig verdickter Zellen zwischen Hartschicht und Nährschicht in der Samenschale fehlt hier gänzlich.

Die Besprechung der neuen Sorte von Jaborandiblättern, welche einer ganz fernstehenden Familie angehört, lasse ich hier weg und fasse das wesentliche von mir an reichlichem Material festgestellte am Ende des botanischen Teiles zusammen.

Aus den vorstehenden Mitteilungen ist zu ersehen, dass die zerkleinerten Blätter allein, wie dies bei Zugehörigen derselben Gattung nicht ausserordentlich erscheint, nicht in allen Fällen genügen, die Droge sicher bestimmen zu können. Mit Hilfe der in der rohen Droge meistens sich findenden Achsenteile und Früchte aber kann jede der Jaborandi liefernden Sorten sicher erkannt werden. Dieser Umstand ist nicht nur für den Apotheker wichtig, sondern auch für den Grosshändler und Pilocarpinfabrikanten von grosser Bedeutung, da derselbe im Stande sein wird, vollständig reine Sorten auf ihren Gehalt an Alkaloid zu prüfen und in seinem Interesse festzustellen, ob die einzelnen Arten Pilocarpin enthalten oder nicht, ob der Gehalt wirklich so grossen Schwankungen unterliegt, wie bisher stets behauptet wurde, und welche Art die zur Fabrikation geeignetste ist.

Botanischer Teil.

Bei der rein pharmakognostischen Bearbeitung der Droge ergab sich immer mehr das Bedürfnis, der systematisch-botanischen Seite ebenfalls näher zu treten. Es zeigte sich einerseits, dass das Genus Pilocarpus nicht genügend erforscht ist und dass andererseits die bisherige botanische Bestimmung der Jaborandi liefernden Drogen nicht in allen Fällen unanfechtbar sei.

So ergab sich für mich ein zweiter Teil meiner Arbeit, in dem ich die an der Droge gemachten Beobachtungen zu verwerten suchte und die Arten, welche die Drogen liefern, mit den nächst verwandten Arten des Genus Pilocarpus verglich.

Als wesentliche Resultate mögen die folgenden hier Platz finden:

Pilocarpus Jaborandi Holmes weicht schon äusserlich durch Verschiedenheit des Blattes und vor allem durch die Grösse der Früchte von P. pennatifolius Lem. bedeutend ab. Dazu kommen, wie oben ausgeführt, anatomische Unterschiede, welche mich bestimmen, mit Holmes Pilocarpus Jaborandi wirklich für eine neue Art zu erklären.

Die von Engler[1]) aufgestellte Species Pilocarpus Selloanus wurde vielfach für identisch gehalten mit denjenigen Jaborandiblättern, welche auf P. pennatifolius nicht ganz stimmten, wie ich das eingangs erwähnte. Es konnte nun an Hand des grossen Vergleichsmaterials gezeigt werden, dass beide Species, nämlich pennatifolius und Selloanus, identisch sind. Die Diagnose von Engler für P. Selloanus hob bei sonst grösster Aehnlichkeit gegenüber P. pennatifolius folgendes hervor: Stengel, Blattstiel und Blatt sind kahl, bei pennatifolius behaart, Blütenstiel schwach behaart und 1,5-2,0 cm lang, bei pennatifolius kahl und bis 0,75 cm lang. Die eingesenkten Drüsenhaare werden nicht erwähnt.

Die genau angestellten Messungen an Originalmaterial von P. Selloanus in Berlin ergaben, dass die untere Grenze der Länge der Blütenstiele bei beiden Arten ungefähr gleich ist; dass die obere Grenze bei P. Selloanus allerdings höher ist als bei pennatifolius, doch fand ich an wildgewachsenen Exemplaren auch Blütenstiele von 1 cm Länge. Die bei den Berliner Exemplaren immerhin auffallende Länge der Blütenstiele dürfte sich dadurch erklären, dass ursprünglich sämtliche Exemplare als pennatifolius bezeichnet waren und später vorwiegend nach der Länge der Blütenstiele in P. pennatifolius und Selloanus getrennt worden sind. Alle anderen Unterschiede der beiden Diagnosen erwiesen sich als hinfällig. Besonders konnte an beiden dieselbe Behaarung gefunden werden. Den Befund des äusseren Vergleiches unterstützt die anatomische Untersuchung wesentlich. Beiden Arten gemeinsam sind folgende Verhältnisse, welche dieselben von den anderen untersuchten deutlich unterscheiden: Höhe der Palissaden, papillös vorgewölbte Epidermiszellen der Blattunterseite, eingesenkte Drüsenhaare, tangential gestreckte Steinzellen an der Aussenseite des gemischten sklerotischen Ringes in der Rinde des Stengels, doppelte Farbschicht in der Samenschale.

Es ist somit keine Frage mehr, dass die Arten Pilocarpus Selloanus Engl. und P. pennatifolius Lem. identisch sind.

Pilocarpus trachylophus Holmes.

Im Laufe der anatomischen Untersuchung waren einige Verhältnisse an Frucht und Blüte von P. trachylophus Holmes gefunden worden, welche mich veranlassen, nicht mit Holmes anzunehmen, dass in der einen seit einiger Zeit als Jaborandi eingeführten Art ein Pilocarpus vorliege, sondern dass darin eine jenem Genus nächst verwandte Art zu suchen ist, welche bisher nicht bekannt war.

---

1) Engler, Flora Brasiliensis fasc. XII., II.

Es waren folgende zwei Erscheinungen, die an keiner anderen Pilocarpus-Art vorkommen:

1. In der Fruchtschale verlaufen in höckerigen Auflagerungen an der Aussenseite derselben kleine Gefässbündelstränge.
2. Der Mittelnerv des Blumenblattes weist eine flügel- oder schildartige Verbreiterung auf der Innenseite auf.

Meine Bemühungen, tadelloses Material besonders an Blüten zu erhalten, waren bei dieser Art leider nicht so befriedigend ausgefallen, wie es erwünscht gewesen wäre, aber ich konnte immerhin eine Anzahl von Blütenknospen auffinden, an welchen ich durchgängig die Verbreiterung der Petalen am Mittelnerv beobachten konnte.

Ich bin daher nicht im Zweifel, dass eine neue Gattung hier vorliegt, und habe die von Holmes[1]) mitgeteilte Diagnose mit Hilfe meines Materiales ergänzt. Es ist zu hoffen, dass uns ein Zufall bald ausgiebiges Material an Blüten verschaffen wird, damit die Abtrennung dieser Art definitiv kann vorgenommen werden.

Diagnose:

Ramuli teretes, ciccatricibus foliarum prominentibus nodosi, cortex fusco-canescens, longitudinaliter sulcatus usque ad secundum annum puberulus, folia impari-pinnata, saepius bijuga, rarius uni-vel trijuga, rarissime ad folium simplex reducta; simplicia aut totum ramulum occupantia aut foliis pennatis intermixta. Rachis supra canaliculata subtus convexa, flava vel flavo-fusca, puberula. Foliola anguste elliptica, 4—9 cm longa, 1,5—3,5 cm lata, basi inaequaliter cuneatim attennata, apice retusa et breviter emarginata, margine distincte revoluta supra puberula, olivacea cum nervis secundariis distincte prominentibus, subtus flavo-virentia, crispato-tomentosa, nervo primario valido et prominente. Flores sessiles; bractea 1 mm lata, 1,5 mm longa, basi lata, apice acuta, ciliolata, basi lata, apice acuta, ciliolata et dorso pilis minutis obsita; bracteolae calicem fulcrantes; bracteae bracteolarumque positionem variam videas ex diagrammatibus. Calicis lobi parvi, sed majores quam illi aliarum specierum, dorso et margine pilis minutis obsiti; petala fusco-rubra ab Pilocarpi specierum petalis forma differunt nervo mediano supra in carinam carnosam et alatam extenso, puberula; fructus brevissime pedicellatus, saepius e 4 ad 5 coccus; exocarpii pars interior laeviuscula, exterior profunde striato tuberculata, puberula; semina leviter compressa, dorso acute carinata, apice incurvo rostrata; hilum minimum.

Pilocarpus microphyllus Stapf.

Die Diagnose konnte mit Hilfe von Blüten und Früchten, die ich in Hamburg aus der Droge ausgelesen habe, wesentlich ergänzt werden.

---

[1]) Pharm. Journ. a. Tr. [3] XXIV p. 1065.

Sie lautet in der Ergänzung:

Ergänzungs-Diagnose:

Ramuli graciles teretes, sub lemna planta omnino glabra, microscopio adhibito folia praecipue subtus puberula.

Folia impari-pinnata vel raro ad folium simplex reducta, foliola lateralia sessilia 1—5 juga in apice profunde et saepins inaequaliter emarginata, latere basiscopo minore; terminalia in petiolum alatum sensim attenuata, prominens nervus medius supra plusquam subtus; rachis inter foliola angustissime alata; racemi simplices, solitarii vel ad ramulorum apicem geminati; rachis 1,2—2 mm lata ad 16 cm longa, laxiflora, reflexa; pedicellum 1—2 mm longum: calycis lobi minuti, triangulares obsolete ciliati; alabastra parva late ovoideo-globosa; petala valvata, e basi lata, elliptica, in apicem recurvatum attennata, glandulis magnis, pellucidis in parte superiore praecipue instructa, uninervia, nervo subtus prominulo. Stamina quinque, toro inserta, petalis breviora; filamenta glabra, leviter incurva; antherae dorsifixae, triangulares, loculi basi divergentes; discus magnus globoso-depressus longitudinaliter quinquesulcatus, ovarium cingens et fere includens; cocci saepius geminati oblique ovoidei, basi valde saccati, valvis oblique et transverse sulcati. Semina a latere parum compressa, dorso incurva, basi et ventre applanata, lateribus praecipue versus basim valde inflata. Hilum ventrale, macula triangularis, 1,5 mm longa, 1 mm lata; testa nigra, lucida, levissime striata.

Pilocarpus spicatus St. Hil.

Ob die von Holmes als Aracati-Jaborandi bezeichneten einfachen Blätter von dieser Art stammen oder nicht, konnte derselbe mit dem ihm vorliegenden Material nicht entscheiden.

Mit reichlichem Material versehen verglich ich die Originalexemplare von Pilocarpus spicatus St. Hil.[1]) in Berlin und fand, dass die Aracatiblätter vollständig identisch sind mit P. spicatus. Beim Vergleich des Materials ergab sich die Frage, ob etwa zwei andere Spezies, Pilocarpus subcoriacens Engl.[2]) und Pilocarpus Ypanemensis Engl.[3]) mit den Aracatiblättern übereinstimmen, da alle drei Arten nächst verwandt schienen. Durch Vergleich sowohl des Materials als auch der Diagnosen gelangte ich aber zur Ueberzeugung, dass alle drei Arten auf Pilocarpus spicatus zurückzuführen sind. In den Diagnosen wird das Hauptgewicht auf Grösse des Blattes, Konsistenz, Stellung am Stengel, Länge des Blütenstieles, gelegt. Was die ersteren Verhältnisse anbetrifft, so ist wie bei anderen Arten die Form, Grösse etc. der Blätter so schwankend — und dafür ergab das grosse untersuchte Material von Aracatiblättern die schlagendsten

1) Bull. Soc. Philom. t. 10. p. 123. (1823)

2) Flora Brasiliensis XII, II.

3) Bot. Jahrbücher 1896. Beiblatt No. 54, p. 24.

Beweise — dass bei der Aufstellung von Arten davon abgesehen werden muss.

Was die Grösse des Blüten- und Fruchtstieles anbelangt, so bestehen allerdings Unterschiede, aber die beigefügte Tabelle mag über deren Bedeutung entscheiden:

	Blütenstiel	Fruchtstiel	Frucht breit	Frucht lang
P. spicatus	fast 0—0,3 cm	1 cm	0,5 cm	0,8 cm
P. subcoriaceus . . .	fast 0	0,2—0,3 cm	0,5 cm	0,7 cm
P. Ypanemensis . . .	keine Blüten	0,8—1,0 cm	0,7 cm	1,0 cm
Handelsdroge (Aracati)	0,2—0,8 cm	etwa 0,8 cm (nicht ganz vollständig)	0,4—0,5 cm	0,6—0,8 cm

Zu den äusseren kommen anatomische Verhältnisse, welche die Zusammengehörigkeit aller drei Arten ergänzen und bestätigen. Das Auftreten von Hypoderm und doppelter Palissadenschicht im Blatt. Vorkommen von Einzelkrystallen von Calciumoxalat in der Nähe des gemischten sklerotischen Ringes in der Rinde. Die schwach entwickelte Samenschale und Fehlen der leiterartig verdickten Zellen in derselben sind allen drei Arten gemein.

Ich stehe daher nicht an, die Aracatiblätter auf Pilocarpus spicatus Holmes zurückzuführen — und die drei Arten Pilocarpus spicatus, subcoriacens und Ypanemensis auf spicatus zu reduzieren.

Die neuen Jaborandiblätter, welche Holmes [1]) im Sommer 1896 beschreibt, können in keiner Weise mit den bisher am Markte erschienenen Blättern verglichen werden, indem dieselben einer ganz anderen Familie angehören und soweit wir darüber unterrichtet, als wirkliche Verfälschung anzusehen sind. Holmes rechnet die Blätter als zu den Caesalpiniaceen gehörig und glaubt, es läge eine neue Art von Swartzia (decipiens) aus der Unterfamilie der Swartzieen vor. Ich füge hier die Ergebnisse meiner Untersuchung bei und muss wegen der genaueren Beschreibung und wegen der Abbildungen auch hier auf die ausführliche Arbeit verweisen.

Die Angaben über das äussere Aussehen der Blätter stimmen mit den von mir in Hamburg gefundenen Blättern überein. Durch die feine, beiderseits deutliche, netzartige Nervatur kann das Blättchen schon von demjenigen von Pilocarpus microphyllus unterschieden werden.

1) Pharm. Journ. a. Tr. [4] III, 1896, p. 2.

Ausserdem ist der Blattstiel nicht geflügelt und ist mit rostbraunen Härchen ziemlich dicht besetzt.

Anatomisch sind folgende Merkmale anzuführen, wodurch dieses Blatt von Pilocarpus microphyllus sich leicht unterscheiden lässt.

Die Epidermis ist einfach, aussen stark kutikularisiert, die Epidermiszellen an der Oberseite 32 μ, an der Unterseite 26 μ hoch. In die Epidermis sind kurze, dicke, etwas gekrümmte Haare eingefügt, welche aus mehreren kurzen und einer langen Endzelle bestehen. Die Spaltöffnungen auf der Unterseite des Blattes sind von 2 bis 4 Nebenzellen umgeben.

Die Palissaden stehen 2 reihig oder auch nur einreihig (Höhe 50—80 μ). Das mittlere Schwammparenchym besteht aus sehr lose gefügten, oft ausgezweigten Zellen. Das Gefässbündel des Mittelnervs ist nur auf der unteren Hälfte von Fasern umgeben. Die Sekundärnerven verhalten sich verschieden: Entweder sind die Nerven „mit weitlumigen sklerotischen Zellen oder mit zartwandigen, nicht verholzten Zellen durchgehend."[1] Es scheint, dass junge Blätter noch unverholzte Zellen in der Umgebung der Gefässbündel führen und dass dagegen bei älteren Blättern diese Zellen verholzen. Darauf beruht wohl auch das stärkere oder schwächere Durchscheinen der Sekundärnerven. Ausserdem finden sich Einzelkrystalle von Oxalat in der Nähe der Nerven.

In weiten Hohlräumen im Schwammgewebe erkannte ich eigentümliche Sekreträume, in welche Auszweigungen des Epithels hineinragen, an deren Spitze Sekret gebildet wird.

Die Rinde der Achse ist ausgezeichnet durch sekundäre Bastfasern, reichliches Vorkommen von Oxalatkrystallen in der Nähe des gemischten sklerotischen Ringes, durch das Fehlen von Gerbstoffzellen in der Rinde.

Diese aus der Untersuchung hervorgehobenen Verhältnisse genügen, eine kurze Prüfung anzustellen, ob der anatomische Bau von Blatt und Stengel über die Zugehörigkeit der unbestimmten Droge zur Gattung Swartzia näheren Aufschluss giebt oder nicht.

Als Unterlage zum Vergleich dienten mir die Arbeiten von Koepff[2]) und Dellien[3]), aus welchen ersichtlich ist, dass die untersuchten etwa 28 Swartziaarten dadurch neben anderem charakterisiert sind, dass sie keine Sekreträume haben und Spaltöffnungen mit

---

1) Köpff: Ueber die anatomischen Charaktere der Dalbergieen, Sophoreen und Swartzieen, München 1892, p. 11.

2) Koepff, l. c.

3) Dellien, Ueber die systematische Bedeutung der anatomischen Charaktere der Caesalpiniaceen, München 1892.

2 Nebenzellen. Es kann daher, wenn durchgreifende anatomische Verhältnisse überhaupt systematisch verwendet werden können, — und warum nicht — die neue Droge nicht zur Gattung Swartzia gehören.

Koepff fand einzig an Swartzia alterna im Münchener Herbarium analoge Sekreträume (nachdem er dieselben bei der Gattung Lonchocarpus schon früher konstatiert hatte) und zweifelt mit Recht daran, dass die betreffende Pflanze Swartzia angehöre. Bei der Untersuchung von Swartzia alterna, Matthewsi und pilulifera aus dem Herbarium Kew fand ich aber den bei der Droge gesehenen analoge Sekreträume. Es liegt nun daher die Frage so, kommen bei Swartzia den oben geschilderte analoge Sekreträume und Arten vor mit mehr als 2 Nebenzellen? Wenn ja, dann stehe ich nicht an, die unbekannten Blätter einer neuen Swartzia-Art zuzuschreiben. Wenn nein, so ist die Droge nicht zu Swartzia zu stellen, und es bleibt abzuwarten, dass uns ganz vollkommenes, blühendes Material gesandt wird zur definitiven Entscheidung, dann aber sind auch die Arten Swartzia alterna, pilulifera und Matthewsi von der Gattung loszutrennen.

Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde.

Von H. Beckurts und J. Troeger.

(Eingegangen den 23. 8. 1897.)

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee, *Cusparia trifoliata Engler* (Galipea officinalis Hancock) wurde im Jahre 1789 in Deutschland unter dem Namen *Angosturarinde* bekannt[1]) und als stärkendes und fiebertreibendes Mittel gerühmt[2]). Mit der chemischen Untersuchung der durch gewürzigen Geruch und aromatisch bitteren Geschmack ausgezeichneten Rinde haben sich zahlreiche Chemiker beschäftigt, ohne jedoch die wirkliche Natur ihrer Bestandteile aufzuklären. Da sie häufig im Handel mit einer äusserst giftigen, sogenannten falschen Angosturarinde (Strychnosrinde) gemengt vorkam,

---

1) Strassburger med. chir. Zeitung vom Jahre 1790, St. 7, S. 111.
2) London, med. Journal for the Jear 1789, Vol. X, Port. II, S. 154.

so war dies die äussere Veranlassung, die an sich sehr wirksame Rinde von der arzneilichen Verwendung auszuschliessen, während vielleicht die neuerdings aus der Rinde isolierten Bestandteile von neuem Veranlassung bieten werden, diese auf ihre arzneiliche Verwendung zu prüfen.

Nach den neueren Untersuchungen[1]) im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der technischen Hochschule enthält die Rinde vier gut charakterisierte Alkaloïde, *Cusparin, Cusparidin, Galipin* und *Galipidin*, einen Bitterstoff, *Angosturin*, ein noch nicht näher studiertes *Glykosid* und ein *ätherisches Oel*.

Das ätherische Oel, über welches die nachfolgenden Zeilen berichten, wurde zuerst von Pfaff[2]) erwähnt, später von C. Herzog[3]) und von Oberlin und Schlachdenhauffen[4]) dargestellt und von Herzog für dasselbe die unitäre Formel $C_{13}H_{24}O$ ermittelt.

Zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung des ätherischen Oeles der Angosturarinde diente die dunkelbraun gefärbte, aromatisch riechende, dicke, ölige Flüssigkeit, die nach der Abscheidung der Alkaloïde aus dem ätherischen Auszuge der Rinde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hinterblieb. Hieraus wurde das ätherische Oel in reinem Zustande durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, und der in Wasser unlösliche Anteil des Destillates mit entwässertem, schwefelsaurem Natrium völlig von Wasser befreit. Dieses von uns im Kleinen gewonnene Oel, das frisch dargestellt, nur schwach gelb gefärbt erscheint, beim Stehen aber sehr bald sich dunkel färbt, stimmte in allen seinen Eigenschaften überein mit dem Angosturarindenöl, das auf unsere Veranlassung von der Firma Schimmel & Comp. in Leipzig hergestellt war, und das von der genannten Firma in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde. Nach Schimmel & Comp. gaben 100 kg Angosturarinde $1^1/_2$ kg reinen Oeles.

Das Rohöl.

Das Angosturarindenöl ist ein aromatisch schmeckendes und riechendes Oel, welches frisch gewonnen eine schwach gelbliche Farbe besitzt. Beim Stehen wird die Farbe des Oeles dunkler, schliesslich erscheint beim längeren Aufbewahren das Oel undurchsichtig und tief braungefärbt. Das Rohöl enthält immer noch hygroskopische Feuchtigkeit beigemengt.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 229, S. 591; 233, S. 410.

[2]) Syst. d. mater. medic. II, S. 69.

[3]) Archiv. d. Pharm. (2, 93, 146.

[4]) Journ. d. Pharm. 1878, S. 172.

Das mittelst Pyknometer festgestellte spezifische Gewicht ergab 0,941 bei 20° C.

Das Rohöl ist optisch aktiv und zwar linksdrehend. Das frisch mit Wasserdampf destillierte, durch Natriumsulfat entwässerte, schwach gelblich gefärbte Oel gab im Wild'schen Polaristrobromometer mit Natriumlicht im 20 mm Rohr eine Drehung von 10° nach links, woraus sich für das 100 mm Rohr ein Drehungsvermögen von 50° nach links ergiebt.

Die Bestimmung des Brechungsindex des Rohöles geschah mit Hilfe des Pulfrich'schen Refraktometers. Hierbei ergab sich:

$$n_D = 1{,}50624.$$

Die Elementaranalyse des zu diesen Versuchen benutzten frisch dargestellten Rohöles lieferte nachstehende Werte.

0,1764 g Substanz gaben 0,5436 g CO_2 entsprechend 0,14825 g C = 84,04% C und 0,1814 g H_2O entsprechend 0,020155 g H = 11,42% H.

C = 84,04%
H = 11,42 „

Diese Analyse führte zu einem höheren Kohlenstoffgehalt und höherem Wasserstoffgehalt, als frühere Analysen, die mit dem Rohöle ausgeführt waren, ergeben hatten. Zwei gelegentlich einer früheren Untersuchung über Angosturaalkaloïde mit dem Rohöl ausgeführte Elementaranalysen hatten für C = 80,82 resp. 80,55% und für H = 10,66% ergeben. Sonach scheinen in dem früher untersuchten Rohöle bei weitem mehr sauerstoffhaltige Bestandteile enthalten gewesen zu sein, d. h. es wird vermutlich mehr des weiter unten erwähnten Alkohols im Oele fertig gebildet vorgelegen haben, ein Umstand, den man auch bei dem aus Cubeben gewonnenen Oele beobachten kann. Ein aus alten Cubeben hergestelltes Oel enthält als sauerstoffhaltigen Bestandteil den Cubebenkampher, während ein aus jüngeren Cubeben isoliertes Cubebenöl im Wesentlichen aus Terpen besteht.

Bezüglich der weiteren Eigenschaften des Angosturarohöles sei noch erwähnt, dass es in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Petroläther, Chloroform und Eisessig, leicht und klar löslich ist.

Sauerstoffhaltige Bestandteile, wie Phenole, Aldehyde, Ketone und Säuren konnten nicht im Rohöl ermittelt werden.

Versuche das Rohöl durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Um eine Zersetzung des Oeles möglichst zu vermeiden, wurde das Rohöl zunächst unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei wurden,

abgesehen von einer geringen Menge Vorlauf, nachstehende Fraktionen aufgefangen.

	Siedepunkt bei 92 mm	Prozentgehalt an C	Prozentgehalt an H
I.	180—190⁰	84,98	10,76
II.	190—200⁰	82,88	10,89

Fraktion I. 0,1630 g Substanz gaben 0,5079 g CO_2 entsprechend 0,13852 g = 84,98% C und 0,1579 g H_2O = entsprechend 0,017544 g = 10,76% H.

Fraktion II 0,2093 g Substanz gaben 0,6361 g CO_2 entsprechend 0,17348 g = 82,88% C und 0,2052 g H_2O entsprechend 0,0228 g = 10,89% H.

Unterbricht man bei 200⁰ die Destillation, so bleibt im Fraktionierkölbchen ein dunkelbraunes zähflüssiges Oel zurück. Behandelt man diesen Rückstand mit kaltem Alkohol, so geht ein brauner öliger Anteil in den Alkohol, während ein gelbbrauner fester in Alkohol unlöslicher Anteil abgeschieden wird. Auffallend ist das Auftreten dieses in Alkohol unlöslichen Körpers, denn sowohl das Rohöl, als auch die unter den oben angegebenen Druckverhältnissen bis 200⁰ übergegangenen Fraktionen sind mit Alkohol in der Kälte sehr leicht mischbar. Auf diesen festen Körper, in dem vermutlich ein Kondensationsprodukt respektive ein Zersetzungsprodukt irgend eines Oelanteiles vorliegt, und der auf keinen Fall in dem Oele schon fertig gebildet vorkommt, kommen wir später noch einmal zurück. Wird bei 200⁰ die Destillation nicht unterbrochen, sondern unter dem erwähnten verminderten Drucke die Destillation fortgesetzt, so geht bis 220⁰ noch eine ölige Fraktion über, die dunkelbraun gefärbt ist, etwas nach Zersetzungsprodukten riecht und mit Alkohol ohne Abscheidung des vorgenannten festen Körpers mischbar ist. Was schliesslich bei 220⁰ nicht überging, ist nur ein verhältnismässig geringer, aber stark zersetzter Anteil des Oeles.

Da bei den obigen Fraktionen (Sdp. 180—190⁰ und Sdp. 190—200⁰) die Analysen keine weiteren Schlüsse zuliessen, bei der Destillation selbst aber immer ein fortwährendes Steigen des Quecksilberfadens am Thermometer sich bemerkbar machte, so wurde die Fraktion (Sdp. 180—190⁰ bei 92 mm) von neuem bei einem Drucke von 93 mm der Destillation unterworfen. Eine einheitlich siedende Fraktion konnte jedoch so nicht erzielt werden, sondern die einzelnen Anteile gingen ohne dass eine scharfe Trennung möglich war, innerhalb 183 und 201⁰ über. Nicht viel günstiger verlief ein Versuch, die Fraktion I (Sdp. 180—190⁰ bei 92 mm) mittelst der Linnemann'schen Fraktionsvorrichtung zu trennen. Es wurden hierbei bei einem Druck von etwa 100 mm nachstehende Fraktionen aufgesammelt:

I. Sdp. 165—190° (Hauptanteil 165—170°).
II. Sdp. 190—198°
III. Sdp. 199—203°

Nachdem diese wiederholte Destillation im Vakuum kein zufriedenstellendes Ergebnis geliefert, wurden die bei 100 mm Druck erhaltenen Fraktionen I und II bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Hierbei lieferte die Fraktion I (Sdp. 165—190° bei 100 mm) neben einem bei 210—240° übergehenden Anteile ein schwach gelblich gefärbtes Destillat vom Sdp. 240—250°.

Die Analyse dieses Anteiles ergab folgende Werte:

0,1692 g Substanz gaben 0,5170 g CO_2 entsprechend 0,1410 g = 83,33% C
und 0,1626 g H_2O entsprechend 0,018066 g = 10,67% H.

Die Fraktion II (Sdp. 190—198° bei 100 mm) lieferte bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke ein Destillat vom Sdp. 255—267°, das bei nochmaliger Destillation neben einem bis 247° übergehenden geringen Anteil eine ziemlich helle ölige Fraktion vom Sdp. 247—260° ergab.

Die Analyse dieses Produktes führte zu nachstehenden Werten:

0,1950 g Substanz gaben 0,6020 g CO_2 entsprechend 0,164182 g = 84,19% C
und 0,1992 g H_2O entsprechend 0,022133 g = 11,34% H.

Ebenso wenig wie es uns gelungen aus der bei 92 mm erhaltenen Fraktion 180—190° durch Destillation unter vermindertem und unter gewöhnlichem Drucke ein nur einigermassen einheitlich siedendes Destillat zu erhalten, gelang es uns andererseits aus der bei 92 mm gewonnenen zweiten Fraktion 190—200° einen Anteil von bestimmtem Siedepunkte zu isolieren.

Nachdem die Versuche, unter vermindertem Drucke eine Trennung des Rohöles in seine Bestandteile zu erzielen, gescheitert waren, wurden weitere Versuche das Oel zu trennen bei gewöhnlichem Drucke angestellt. Hierbei ergab sich, dass ein mit Chlorcalcium längere Zeit behandeltes Oel, aus dem entschieden alle hygroskopische Feuchtigkeit entfernt sein musste, bei der Destillation immer noch Wasser abgab, was die Destillation sehr erschwerte. Ja wir beobachteten, dass ein Destillat, das absolut frei sein musste von dem bei der erstmaligen Destillation auftretenden Wasser, bei jedesmaliger Destillation zunächst wieder Wasser abspaltete.

Ein derartiges, wiederholt bei gewöhnlichem Drucke destilliertes Produkt, welches ziemlich glatt innerhalb der Grade 265 und 270 überging, lieferte bei der Elementaranalyse nachstehende Werte:

0,2224 g Substanz gaben 0,6933 g CO_2 entsprechend 0,18908 g = 85,02% C
und 0,2306 g H_2O entsprechend 0,025622 g = 11,52% H.

Nachdem somit auch die wiederholte Destillation bei gewöhnlichem Drucke nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, sondern vielmehr deutlich erkennen liess, dass durch wiederholte Destillation das Oel eine partielle Zersetzung durch die Abspaltung von Wasser erfährt, haben wir zur Trennung des Oeles eine einmalige Destillation bei gewöhnlichem Drucke angewendet. Hierzu wurden wir geführt durch die von E. Schmidt[1]) gemachte Beobachtung, dass ganz entwässertes Cubebenöl bei der Destillation stets Wasser abgiebt, was auf eine teilweise Spaltung des in dem Oele gelösten Hydrates, des sogenannten Cubebenkamphers ($C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$) zurückzuführen ist. War bei dem Angosturarindenöl ein ähnlicher Umstand anzunehmen, so musste, vorausgesetzt, dass der sauerstoffhaltige Bestandteil des Angosturarindenöles eine ähnliche hydratische Verbindung ist wie der Cubebenkampher, die Analyse aller solchen Fraktionen, bei denen eine Abspaltung von Wasser stattgefunden hat, kohlenstoffreichere Werte ergeben, als es die Formel $C_{15}H_{26}O$ verlangt. Hiermit stimmen aber alle bisher angeführten Analysenbefunde überein, denn dieselben stellen Mittelwerte dar von den Formeln:

$C_{15}H_{26}O$	und	$C_{15}H_{24}$
C = 81,08%		C = 88,26%
H = 11,71 „		H = 11,76 „

Wir haben deshalb, um eine Abspaltung von Wasser zu vermeiden, das Rohöl nur einer einmaligen Destillation unterworfen und dabei nachfolgende Fraktionen aufgefangen. Das Rohöl war vor dem Destillieren durch längeres Stehen über Chlorcalcium von hygroskopischer Feuchtigkeit befreit.

Angewandtes Oel = 80 g.

I.	Fraktion bis 250°	gab	6 g	Oel	entsprechend	7,5%
II.	„ 250—260°	„	8 g	„	„	10,0 „
III.	„ 260—270°	„	30 g	„	„	37,5 „
IV.	„ 270—280°	„	20 g	„	„	25,0 „
V.	„ 280—285°	„	10 g	„	„	12,5 „
über 285°	starke Zersetz. Rückstand		6 g	„	„	7,5 „
			80 g			100,0%

Die erste Fraktion ist verhältnismässig gering, sie enthält eine kleine Menge eines Terpens, das sich durch wiederholtes Destillieren als ein wasserhelles, pinenartig riechendes, sehr leicht flüchtiges Produkt vom Sdp. 155—162° isolieren liess. Leider war es uns nicht möglich bei der geringen Menge Substanz, in der wohl ziemlich sicher Pinen

[1]) E. Schmidt, Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. 10, 189.

vorzuliegen schien, den Identitätsbeweis für diesen niedrig siedenden Anteil mit Pinen zu erbringen. Die Hauptmengen an Oel lieferten die Fraktionen III und IV. Von diesen beiden Destillaten enthält, wie aus dem weiter unten Gesagten zu ersehen, die Fraktion III den Alkohol $C_{15}H_{26}O$ von ziemlicher Reinheit, während die Analyse der Fraktion IV, wie aus den nachstehend mitgeteilten Analysen ersichtlich wird, Mittelwerte zu den Formeln $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}$ liefert.

Analysen der bei einmaliger Destillation unter gewöhnlichem Drucke erhaltenen Fraktion vom Sdp. 270—280°:

0,1628 g Substanz gaben 0,5058 g CO_2 entsprechend 0,13794 g = 84,73 Proz. C und 0,1618 g H_2O entsprechend 0,017977 g = 11,04 Proz. H.

0,1644 g Substanz gaben 0,5068 g CO_2 entsprechend 0,13822 g = 84,08 Proz. C und 0,1668 g H_2O entsprechend 0,01853 g = 11,27 Proz. H.

Dass die Trennung des Oeles in der oben geschilderten Weise durch einmalige Destillation bei gewöhnlichem Druck nicht immer so leicht gelingt und unter Umständen nur Gemische von Alkohol und Sesquiterpen ergiebt, mögen die nachstehend verzeichneten Versuche beweisen.

Als eine neue Portion des Rohöles bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde, ergab sich, abgesehen von einem Vorlauf, als erste Fraktion eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. 265—269°. Die Analysen dieser Fraktion, in der nach unseren gemachten Erfahrungen der Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vorliegen musste, ergaben folgende Werte, die nur auf Gemische von viel Sesquiterpen und wenig Alkohol hindeuten.

I. 0,1473 g Substanz gaben 0,4702 g CO_2 entsprechend 0,128236 g = 87,1 Proz. C und 0,1422 g H_2O entsprechend 0,0158 g = 10,7 Proz. H.

II. 0,1369 g Substanz gaben 0,4411 g CO_2 entsprechend 0,1203 g = 87,87 Proz. C und 0,1274 g H_2O entsprechend 0.014155 g = 10,34 Proz. H.

Als zweite Fraktion ergab sich eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 269—270°, deren Analyse ebenfalls nur für ein Gemisch von Alkohol und Sesquiterpen spricht.

0,1702 g Substanz gaben 0,5292 g CO_2 entsprechend 0,14433 g = 84,8 Proz. C und 0,1702 g H_2O entsprechend 0,01891 g = 11,1 Proz. H.

Als dritte Fraktion wurde eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 270—278° aufgefangen, deren Analyse unterblieb, da, wie aus dem oben Mitgeteilten zu ersehen, in einer Fraktion, die innerhalb 270 und 280° überging, nur ein Gemisch von Alkohol und Terpen vorlag.

Als vierte Fraktion wurde schliesslich ein dunkelgelbes Oel vom Sdp. 278—290^0 aufgesammelt, dessen Analyse gleichfalls nur auf ein Gemisch von Alkohol und Terpen hindeutet.

0,1340 g Substanz gaben 0,4200 g CO_2 entsprechend 0,11454 g = 85,48 Proz. C und 0,1254 g H_2O entsprechend 0,013933 g = 10,39 Proz. H.

Der letzte, bei 290^0 noch übergehende Anteil, wurde nicht analysiert, er bildete ein dickes, gelblichbraunes Oel.

Wie durch die angeführten Analysen zur Genüge bewiesen ist, war es uns bei der ausgeführten Destillation nicht gelungen, zu dem Alkohol $C_{15}H_{26}O$ zu gelangen. Zu fast ganz denselben Ergebnissen führte die Destillation einer neuen Portion des Rohöles.

Aufgefangen wurden hierbei die Fraktionen 258—260^0
„ 260—267^0
„ 267—272^0
„ 272—280^0

Die Analyse der Fraktion 260—267^0, die in der Hauptsache bei 263^0 überging, ergab Analysenwerte, die für ein Gemisch von Alkohol und Terpen sprechen.

0,1595 g Substanz gaben 0,4991 g CO_2 entsprechend 0,13612 g = 85,34 Proz. C und 0,1580 g H_2O entsprechend 0,01755 g = 11,0 Proz. H.

Die nächst höhere Fraktion, vom Sdp. 260—267^0, unterschied sich von den oben angeführten nur wenig in der Zusammensetzung, ist also auch als ein Gemisch anzusehen.

0,1499 g Substanz gaben 0,4706 g CO_2 entsprechend 0,12834 g = 85,62 Proz. C und 0,1534 g H_2O entsprechend 0,017044 g = 11,3 Proz. H.

Die letzte, bei 272—280^0 übergehende, etwas intensiver gelb gefärbte Fraktion wurde nicht analysiert, da in dieser kaum der reine Alkohol enthalten sein konnte.

Erwähnt möge noch sein, dass wenn man die Destillation bei 280^0 unterbricht, im Destillationsgefäss ein dunkelbrauner, ziemlich dickflüssiger Oelrückstand hinterbleibt, der beim Eintragen in Alkohol unter teilweiser Lösung eines öligen Anteiles einen gelblichweissen amorphen Körper abscheidet, der mit dem oben schon erwähnten festen Produkte identisch ist.

Trotzdem wir eine grosse Reihe von Destillationsversuchen angestellt haben, ist es uns bis jetzt noch nicht geglückt, einen Weg zu ermitteln, der uns glatt eine Trennung in Alkohol und Sesquiterpen gestattet. Die Abspaltung des Wassers aus dem Alkohol, den man analog dem Cubebenkampher als hydratische Verbindung von der Formel

$C_{15}H_{26}O$ oder ($C_{15}H_{24}+H_2O$) ansehen muss, findet hier so leicht statt, dass eben nur unter ganz ausserordentlich günstigen Bedingungen die Isolierung desselben gelingt. Bis jetzt haben wir diese Bedingungen noch nicht ermitteln können, und dass wir bei den verschiedenen Fraktionsversuchen eine verhältnismässig recht grosse Menge des Alkohols isolieren konnten, haben wir wohl einem Zufall zu verdanken. Auf jeden Fall werden wir aber die Versuche in dieser Richtung fortsetzen, sobald uns neue Mengen von Material zur Verfügung stehen.

Der sauerstoffhaltige Bestandteil des Angosturaöles.

Galipenalkohol $C_{15}H_{26}O$.

Wie aus dem vorhergehenden Kapitel zu ersehen, bietet die Isolierung dieses Alkohols infolge seiner leichten Zersetzlichkeit vielerlei Schwierigkeiten. Derselbe spaltet so leicht Wasser ab, dass, wenn die Destillation nicht unter ganz aussergewöhnlich günstigen Verhältnissen erfolgt, man immer zu einem Gemenge von Alkohol und Terpen gelangen muss, was durch die zahlreich angeführten Analysen ja hinreichend bewiesen wird. Von den vielen zur Isolierung des Alkohols angestellten Versuchen gelang es uns nur ein einziges Mal, denselben zu fassen, und zwar erhielten wir ihn bei einmaliger Destillation des mit Chorcalcium getrockneten Rohöles als Fraktion vom Sdp. 260—270°, Die Hauptmenge dieser Fraktion ging innerhalb der Grade 264—265° über. Das so gewonnene Produkt bildete eine gelblich gefärbte, verhältnismässig leicht bewegliche ölige Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem Geruche. Dass in diesem bei der Destillation des Rohöles gewonnenen Fraktionsanteile wirklich eine hydratische Verbindung von der Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ vorliegt, wird einerseits durch die nachstehenden Analysen, andererseits durch den Umstand bewiesen, dass der Alkohol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in das Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, überging.

Analysen der Fraktion 260—270° (Hauptmenge 264—265°):

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,5486 g CO_2 entsprechend 0,14962 g = 81,4 Proz. C und 0,1830 g H_2O entsprechend 0,02033 g = 11,06 Proz. H.

II. 0,1944 g Substanz gaben 0,5802 g CO_2 entsprechend 0,15823 g = 81,39 Proz. C und 0,1938 g H_2O entsprechend 0,02153 g = 11,07 Proz. H.

III. 0,1830 g Substanz gaben 0,5460 g CO_2 entsprechend 0,1489 g = 81,36 Proz. C und 0,1810 g H_2O entsprechend 0,02011 g = 10,98 Proz. H.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{26}O$			Gefunden in Proz.		
			I.	II.	III.
C_{15} = 180	= 81,08	Proz.	81,40	81,39	81,36
H_{26} = 26	= 11,70	„	11,06	11,07	10,98
O = 16	= 7,21	„	—	—	—
222	99,99	Proz.			

Berücksichtigt man, dass in dem untersuchten Alkohol kein Produkt von ganz einheitlichem Siedepunkte vorliegt, so kann man mit den gefundenen Analysenwerten zufrieden sein, zumal ja ein weiterer Beleg für die Formel $C_{15}H_{26}O$ durch die Ueberführung des Alkohols in das Terpen, $C_{15}H_{24}$, gegeben ist.

Trotzdem wir schon im Rohöle die Abwesenheit von Aldehyden, Ketonen und Phenolen konstatieren konnten, haben wir eine nochmalige Prüfung mit dem Alkohol angestellt. Hierbei konnten wir nachfolgendes konstatieren. Eine konzentrierte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium reagierte nicht auf das Oel vom Sdp. 260—270°. Durch dasselbe Oel wurde eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung nicht gerötet, eine ammoniakalische Silberlösung nicht reduziert. Ohne Erfolg erwies sich auch die Einwirkung von Hydroxylamin sowie von Phenylhydrazin, sodass hierdurch nochmals die Abwesenheit von Aldehyden und Ketonen dargethan ist.

Der von uns gewonnene Alkohol bildet ein gelblich bis gelblichbraun gefärbtes Oel, das nicht mehr den dem Rohöle eigentümlichen Geruch besitzt. Beim längeren Stehen bleibt das Oel nicht ganz klar, sodass man vielleicht geneigt sein könnte, eine partielle Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol schon in der Kälte anzunehmen. Dass jedoch beim längeren Stehen der Alkohol in seiner Zusammensetzung keine wesentliche Aenderung erfährt, beweist die obige Analyse III, die mit dem Alkohol ausgeführt ist, nachdem er längere Zeit gestanden hatte.

In den üblichen Lösungsmitteln ist der Alkohol leicht löslich. Das spezifische Gewicht ergab sich

$$s = 0,9270 \text{ bei } 20^0 \text{ C.}$$

Besonders charakteristisch für den Alkohol ist, dass er im Polarisationsapparate keinerlei Drehung erkennen lässt.

Der mit Hilfe des Pulfrich'schen Refraktometers ermittelte Brechungsindex lieferte die Zahl

$$n_D = 1,50624.$$

Da wir vorläufig, um den Charakter des Alkohols festzustellen, viel Material zu negativ verlaufenden Versuchen verwenden mussten, und uns bisher eine glatte Isolierungsmethode des Alkohols noch nicht

gelungen ist, so haben wir vor der Hand nur orientierende Versuche mit dem Alkohol behufs Gewinnung von Derivaten anstellen können. Beispielsweise reagiert der Alkohol, wenn er in vollständig wasserfreiem Aether mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid behufs Ueberführung des Alkohols in ein Chlorid gelinde auf dem Wasserbade erwärmt wird, indem ein dunkelschwarzes öliges Produkt entsteht. Nach Beseitigung des gebildeten Phosphoroxychlorides wurde das Oel mit Wasserdampf destilliert und lieferte so ein helles, angenehm riechendes chlorhaltiges Oel, auf dessen Analyse wir vorläufig wegen unzureichender Substanzmengen verzichten mussten. Ein weiterer Vorversuch scheint ferner die Bildung eines Salpetersäureesters bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Alkohol zu bestätigen.

Das Sesquiterpen des Angosturarindenöles.

(Galipen $C_{15}H_{24}$.)

Wie die Analysen der unter den verschiedensten Bedingungen gewonnenen Fraktionen des Angosturarohöles es lehren, scheint in dem Rohöl neben dem oben erwähnten sauerstoffhaltigen Bestandteile, dem Galipenalkohol, in der Hauptsache ein Sesquiterpen von der Formel $C_{15}H_{24}$ enthalten zu sein. Anfangs gingen wir behufs Darstellung des Terpens von dem erwähnten Alkohol aus und erhitzten diesen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre circa drei bis vier Stunden auf circa 170°. Später haben wir die verschiedensten Fraktionen innerhalb der Grade 250—280° zur Gewinnung des Sesquiterpens benutzt und zwar mit ebenso günstigem Erfolge, als wenn wir vom reinen Alkohol ausgingen. Eigentümlich hierbei ist, dass manche Anteile der Fraktionen sich mit Essigsäureanhydrid mischen lassen, während bei anderen wieder eine leicht ölige Schicht auf dem Essigsäureanhydrid schwimmt. Es scheint, als wenn der grössere oder geringere Gehalt an schon fertig gebildetem Sesquiterpen in den einzelnen Fraktionen die Veranlassung hierzu giebt, denn nach dem Erhitzen der verschiedensten Fraktionen mit Essigsäureanhydrid, unter den oben angegebenen Bedingungen, schwamm immer eine reichliche Menge eines leichten Oeles auf der Essigsäure bezw. dem Anhydrid derselben. Die Farbe dieses Oeles war meist hellgelb, während die Essigsäureschicht dunkler gefärbt erschien. In zwei vereinzelten Fällen war, trotzdem die oben erwähnte Temperatur nicht überschritten war, der Rohrinhalt ziemlich dunkelblau bis violett gefärbt. Die einzige Möglichkeit, die eine Erklärung für diese ziemlich intensive Färbung bietet, wäre darin zu suchen, dass das Essigsäureanhydrid, das in den beiden Fällen angewandt worden war, eine geringe Menge freier Salz-

säure enthalten hätte, denn wie aus dem weiter unten Angeführten ersichtlich wird, giebt das Sesquiterpen mit den Halogenwasserstoffsäuren ziemlich intensive violette bezw. blaue Färbungen.

Zur Reinigung wird das Sesquiterpen so lange mit Wasser, event. unter Zusatz von etwas Sodalösung, gewaschen, bis das abfliessende Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Alsdann trennt man das Oel von der wässerigen Flüssigkeit und trocknet es nach dem Verdünnen mit Aether mittelst Chlorcalcium. Schliesslich wird nach dem Abdunsten des Aethers das Oel bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hierbei machte sich bei den verschiedensten zur Darstellung des Sesquiterpens eingeschlagenen Versuchen eine sehr auffällige Erscheinung bemerkbar. Das selbst wiederholt destillierte Terpen zeigte fast immer mehr oder weniger stark ausgesprochene sauere Reaktion, ein Umstand, der absolut unvereinbar war mit den Eigenschaften eines Terpens. Diese sauere Reaktion war aber um so auffallender, als immer besondere Aufmerksamkeit darauf verwendet wurde, dass das beim Waschen des Terpens abfliessende Wasser absolut neutrale Reaktion zeigte. Selbst als das Sesquiterpen über metallischem Natrium destilliert wurde, konnte die sauere Reaktion nicht zum Verschwinden gebracht werden. Schliesslich entdeckten wir, dass es geringe Mengen von Essigsäureanhydrid bezw. Essigsäure waren, die trotz der grossen Differenzen ihrer Siedepunkte mit dem des Sesquiterpens sich durch fraktionierte Destillation nicht beseitigen liessen. Endlich gelang es uns durch ganz vorsichtiges zeitweises Erhitzen des Oeles auf höchstens 170° nach und nach diese sauren Anteile zu beseitigen. Bei starker Wärmezufuhr lässt sich die saure Beimengung selbst bei Benutzung einer Linnemann'schen Fraktioniervorrichtung nicht entfernen, der Quecksilberfaden des Thermometers steigt rasch und die sauren Bestandteile werden von dem Oele mit übergeführt. Schlägt man aber das eben geschilderte Verfahren ein und erwärmt nur von Zeit zu Zeit, so beobachtet man deutlich wie schon über 110° allmählich ein wasserklarer, sehr dünnflüssiger, stark sauer reagierender Körper übergeht. So erhält man aber, wenn schliesslich auch sehr mühsam, ein von allen sauren Beimengungen vollständig befreites, absolut neutral reagierendes Sesquiterpen. Dasselbe bildet ein schwach hellgelb gefärbtes Oel vom Sdp. 256—260°. Die Hauptmenge des Oeles geht über innerhalb 258 und 259°. Neben dieser Fraktion, in der entschieden das reine Sesquiterpen vorliegt, erhielten wir immer noch einen nicht unbeträchtlichen Teil einer Fraktion vom Sdp. 260—265°, die in einem besonderen Falle sich durch einen grünlichen Schimmer auszeichnete. Auf diesen höher siedenden Anteil, dessen Hauptmenge ziemlich glatt bei 263° überging, werden wir weiter unten nochmals zurückkommen.

Dass in der Fraktion vom Sdp. 256—260° ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vorliegt, dessen Bildung gemäss der nachstehenden Gleichung aus dem sauerstoffhaltigen Bestandteile des Angosturaöles bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu erklären ist, wird durch die nachstehend angeführten Analysen bestätigt.

$$C_{15}H_{26}O - H_2O = C_{15}H_{24}.$$

I. 0,1676 g Substanz gaben 0,5396 g CO_2 entsprechend 0,14716 g = 87,80 Proz. C und 0,1698 g H_2O entsprechend 0,018866 = 11,25 Proz. H.

II. 0,1851 g Substanz gaben 0,5971 g CO_2 entsprechend 0,162845 g = 87,98 Proz. C und 0,1885 g H_2O entsprechend 0,020944 g = 11,31 Proz. H.

III. 0,1610 g Substanz gaben 0,5214 g CO_2 entsprechend 0,1422 g = 88,32 Proz. C und 0,1655 g H_2O entsprechend 0,0184 g = 11,43 Proz. H.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{24}$	Gefunden in Proz. I.	II.	III.
C_{15} = 180 = 88,24 Proz.	87,80	87,98	88,32
H_{24} = 24 = 11,76 „	11,25	11,31	11,43
204 100,0 Proz.			

Das Destillat vom Sdp. 256—260° stellt somit ein reines Sesquiterpen dar. Die Differenzen, die bei den Analysen I und II im Wasserstoffgehalt sich ergeben, finden ihre Erklärung, dass hier Produkte zur Elementaranalyse verwendet wurden, die immer noch eine Spur von saueren Bestandteilen enthielten. Das reine Terpen bildet eine helle Flüssigkeit, die einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche besitzt, dünnflüssiger ist als das Angosturaöl und bei Weitem nicht mehr so stark riecht wie das Rohöl. Das spezifische Gewicht beträgt

0,9110 bei 20° C.

Mit dem Wild'schen Polaristrobromometer ergab sich das optische Drehungsvermögen für 100 mm 18° nach *rechts*, bei 20 mm Säulenlänge 3° 36', so dass sich hieraus für 100 mm eine Ablenkung von 18° nach *rechts* ergiebt. Als Lichtquelle diente auch hier eine Natriumflamme.

Der Brechungsindex des Sesquiterpens, der mittelst des Pulfrich-schen Refraktometers festgestellt wurde, ergab den Wert

$$n_D = 1,50374.$$

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist dasselbe mit Ausnahme von Eisessig löslich.

Um das Sesquiterpen der Angosturarinde mit anderen bereits bekannten Sesquiterpenen zu vergleichen, wurden einige charakteristische Verbindungen dargestellt.

Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Galipens.

$C_{15}H_{24} . 2HCl$.

Fügt man zu dem reinen Sesquiterpen vom Sdp. 256—260° Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, so tritt anfangs keine Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten ein, sondern an der Berührungsstelle beobachtet man nur eine kirschrote Zone. Sehr bald jedoch färbt sich die obere Flüssigkeitsschicht schön violett, die untere dunkelkirschrot, und nach und nach verschwindet, zumal beim Schütteln, die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten zum Teil. Es ist auffallend, dass bei der Darstellung dieses Chlorhydrates nach einer Zeit immer noch eine teilweise Trennung der Flüssigkeitsschichten zu beobachten ist, während bei der analogen Darstellung des Bromhydrates nach Ablauf derselben Zeit eine gleichmässige Mischung eingetreten ist. Schliesslich nach mehrtägigem Stehen ist die Mischung der beiden Flüssigkeiten unter violetter Färbung erfolgt, und es beginnt allmählich die Abscheidung von Krystallnadeln, die beim längeren Stehen bis zu einem gewissen Grade zunimmt. Zur Isolierung des Chlorhydrates filtriert man die Krystalle ab und wäscht so lange mit kaltem Eisessig nach, bis die intensive Färbung des Filtrats vollständig verschwunden ist, und der abfliessende Eisessig völlig farblos ist. Die so gewonnenen Krystalle enthielten immer bei den verschiedensten Darstellungen etwas ölige Beimengungen, die durch alles Auswaschen mit Eisessig sich nicht beseitigen lassen. Da infolge der sehr leichten Löslichkeit bezw. Zersetzlichkeit des Chlorhydrates ein Umkrystallisieren sich als unzweckmässig erwies, haben wir durch Waschen mit wenig kaltem Essigäther das krystallinische Chlorhydrat von dem öligen Nebenprodukte befreit. Auf diese Weise erhielten wir wasserhelle, sehr schön ausgebildete Prismen, die unter dem Mikroskop vollständig einheitlich erschienen. Der Schmelzpunkt wurde zu 114—115° gefunden.

0,2110 g Substanz gaben 0,2160 g Ag Cl entsprechend 0,053436 g = 25,31 Proz. Cl.

Die Formel $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ verlangt	Gefunden
25,63 Proz. Cl.	25,31 Proz.

Als das Sesquiterpen, in Eisessig gelöst, mit einer wässerigen, rauchenden Salzsäure längere Zeit unter öfterem Schütteln stehen blieb, konnten nur geringe Mengen des krystallisierten Chlorhydrates gewonnen werden. Ebenso wenig günstig verlief auch die sonst allgemein übliche Methode zur Darstellung der Chlorwasserstoffadditionsprodukte der Sesquiterpene, das Einleiten von trocknem Chlorwasser-

stoff in die ätherische Lösung des Sesquiterpens. Hierbei wurde als Reaktionsprodukt neben wenig des festes Chlorhydrates in der Hauptsache ein Oel gewonnen. Vielleicht liegt hier ein Chlorhydrat von anderer Zusammensetzung vor, welches beispielsweise durch Anlagerung von 1 Mol. HCl an das Terpen entstanden sein könnte und event. identisch wäre mit der öligen Beimengung, von der wir oben gesprochen haben. Auf jeden Fall ergiebt sich aus der oben angeführten Analyse, dass das Galipen ein Chlorwasserstoffadditionsprodukt giebt, das in seiner Zusammensetzung den Chlorwasserstoffadditionsprodukten der übrigen bekannten Sesquiterpene analog zusammengesetzt ist.

Bromwasserstoffadditionsprodukt des Galipens.

$C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$.

Bringt man das reine Galipen vom Sdp. 256—260° mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammen, so entsteht an der Berührungsfläche eine rote Zone. Sehr bald färbt sich die oben ölige Flüssigkeitsschicht schön karminrot, allmählich dunkelkirschrot, und nach und nach verschwindet die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten. Ueberlässt man das Ganze sich selbst, so ist anfangs eine gelinde Erwärmung zu beobachten, die bei der Einwirkung von Eisessig-Chlorwasserstoff auf das Sesquiterpen nicht konstatiert werden konnte. Wiederholtes Schütteln bedingt eine schnellere Vereinigung der beiden Flüssigkeitsschichten. Schliesslich beobachtet man nach ca. ein- bis zweitägigem Stehen die Abscheidung von Krystallnadeln. Dieselben werden abfiltriert und so lange mit Eisessig gewaschen, bis die Nadeln und der abfliessende Eisessig nicht mehr gefärbt erscheinen. Event. kleine Verunreinigungen lassen sich durch vorsichtiges Abspülen der Krystalle mit kaltem Essigäther beseitigen. Auf diese Weise resultiert das Bromwasserstoffadditionsprodukt in Form von wasserhellen glänzenden, prismatischen Nadeln vom Smp. 123°. Lässt man das Eisessigfiltrat von den Krystallen in flacher Schicht verdunsten, so beginnt nach längerem Stehen eine abermalige Abscheidung des Bromhydrates, dessen Menge aber bei anhaltendem Stehen wieder abnimmt. Hierbei macht sich noch ein Umschlag der anfangs kirschroten Färbung der Flüssigkeit in eine indigblaue bemerkbar.

I. 0,2424 g Substanz gaben 0,2485 g AgBr entsprechend 0,10575 g = 43,62 Proz. Br.
II 0,3456 g Substanz gaben 0,3537 g AgBr entsprechend 0,15051 g = 43,51 Proz. Br.

Die Formel $C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$ verlangt	Gefunden in Proz. I.	II.
43,72 Proz. Br.	43,62	43,51.

Die Analysen beweisen, dass das Bromwasserstoffadditionsprodukt nach der Formel $C_{15}H_{26}Br_2$ zusammengesetzt ist.

Durch Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf das Sesquiterpen zu einem analog konstituierten Jodwasserstoffadditionsprodukt zu gelangen, ist uns bisher noch nicht gelungen. Eine Abscheidung von Krystallen fand nicht statt, im Uebrigen gelang es uns nur, zu einem tiefschwarzen, öligen Reaktionsprodukt zu kommen, auf dessen Analyse wir angesichts einer mangelnden Reinigungsmethode verzichteten. Auch durch wiederholtes Schütteln und längeres Stehenlassen des in wenig Eisessig gelösten Terpens mit einer konzentrierten wässerigen Jodwasserstoffsäure konnte kein besseres Resultat erzielt werden.

Vergleich des Sesquiterpens, Sdp. 256—260°, mit den bisher bekannten Sesquiterpenen.

Die Anzahl der bisher bekannten Sesquiterpene ist verhältnismässig gering, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Wir haben zur besseren Vergleichung dieselben nachstehend nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften tabellarisch zusammengestellt, soweit uns Angaben aus der Litteratur zur Verfügung standen.

Siedepunkt	Cadinen 274—275°	Caryophyllen 258—260°	Cloven 261—263°	Humulen 263—266°	Cedren 237°
Spec. Gewicht . .	0,918 bei 20°	0,9085 bei 15°	0,930 bei 18°	0,9001 bei 20°	—
Optische Aktivität	$[\alpha]_D = -98,56°$	aktiv	—	—	$[\alpha]_D = -47°54,$
Brechungsindex .	1,50647	1,50094	1,50066	—	—
Chlorwasserstoffadditionsprodukt	Smp. 117—118	flüssig	—	—	—
Bromwasserstoffadditionsprodukt	Smp. 124—125	flüssig	—	—	—

Siedepunkt	Cubeben 220°	Leden 255°	Patchoulen 254—256°	Terpen aus Guajol 124—128° bei 13 mm	Galipen 256—260°
Spec. Gewicht . .	0,915 bei 15°	—	0,939 bei 23°	0,910 bei 20°	0,9110 bei 20°
Optische Aktivität	$[\alpha]_D = -39,15°$	—	—	—	$[\alpha]_D = +18°$
Brechungsindex .	—	—	1,50094	1,50114	1,50374
Chlorwasserstoffadditionsprodukt	Smp. 120—125	—	—	—	Smp. 114—115°
Bromwasserstoffadditionsprodukt	—	—	—	—	Smp. 123°

Von den angeführten Sesquiterpenen hat das Caryophyllen wohl die meiste Aehnlichkeit mit unserem aus dem Angosturaöl isolierten Galipen. Es sei aber bemerkt, dass die für das Caryophyllen gemachten Angaben sich auf das unreine Caryophyllen beziehen, wie dasselbe durch fraktionierte Destillation des Nelkenöles erhalten wird. Was jedoch gegen eine Identität dieser beiden Terpene spricht, ist der verschiedene Aggregatzustand der Chlor- bezw. Bromwasserstoffadditionsprodukte. Bei den übrigen in der Tabelle angeführten Sesquiterpenen ist wohl kaum auf Grund der Verschiedenheit der Siedepunkte eine Identität mit dem von uns vorläufig mit einigem Vorbehalt als „Galipen" bezeichneten Sesquiterpen anzunehmen.

Der bei der Gewinnung des Sesquiterpens gewonnene Anteil vom Siedepunkte 260—265°.

Bei der wiederholten Darstellung des Sesquiterpens ergab sich immer ein nicht unwesentlicher Anteil, der bei der fraktionierten Destillation innerhalb der Grade 260 und 265 überging. In einem besonderen Falle war diese Fraktion eigentümlich grün gefärbt. Wir haben deshalb diesen Anteil für sich untersucht, doch spricht die Zusammensetzung, wie aus der nachstehenden Elementaranalyse ersichtlich wird, für ein Terpen.

0,1581 g Substanz gaben 0,5096 g CO_2 entsprechend 0,183982 g = 87,90 Proz. C
und 0,1652 g H_2O entsprechend 0,018355 g = 11,60 Proz. H.

Da nach der Analyse auch in der Fraktion vom Sdp. 260—265° nur Sesquiterpen vorliegen konnte, denn ein solches verlangt 88,24 Proz. C und 11,76 Proz. H, so haben wir zur weiteren Bestätigung das Bromwasserstoffadditionsprodukt dargestellt. Dasselbe bildet schöne weisse Krystallnadeln vom Smp. 124°. Für die grünliche Farbe dieser Fraktion vom Sdp. 260—265° haben wir bisher keine genügende Erklärung.

Der beim Destillieren des Rohöles sich bildende feste Körper.

Wie aus den vorhergehenden Kapiteln zu ersehen ist, bildet sich der feste Körper, wenn man beim Destillieren des Rohöles die Temperatur von 280° nicht überschreitet oder bei der Destillation des Rohöles bei 92 mm Druck, wenn man das Destillat nur bis 200° auffängt. Der feste Körper ergiebt sich dann aus dem Destillationsrückstande, wenn man denselben wiederholt mit kaltem Alkohol kräftig schüttelt. Hierbei geht ein dunkelbrauner öliger Anteil in den Alkohol ein, während der feste Körper im Alkohol suspendiert bleibt. Nach dem

Sammeln und Trocknen bildet derselbe einen schmutzig gelben bis gelblich weissen amorphen Körper, der beim Zerreiben stark elektrisch wird. In kaltem Alkohol ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Essigäther, Aether und Ligroïn, teilweise löslich in Eisessig. Eine Reinigung des Körpers durch Krystallisation oder durch Ausfällen aus einer geeigneten Lösung ist uns bisher nicht geglückt. Wir haben daher vorläufig denselben ohne weitere Reinigung zur Elementaranalyse verwenden müssen. Einen einheitlichen Schmelzpunkt hat derselbe nicht. Er zersetzt sich zwischen 110 und 120° unter Bräunung resp. Schwärzung und schmilzt dann zwischen 130 und 140° zu einer dunklen Flüssigkeit zusammen.

I. 0,1417 g Substanz gaben 0,4222 g CO_2 entsprechend 0,115145 g = 81,25 % C
und 0,1252 g H_2O entsprechend 0,013911 g = 9,81 % H.

II. 0,1369 g Substanz gaben 0,4081 g CO_2 entsprechend 0,11130 g = 81,30 % C
und 0,1204 g H_2O entsprechend 0,013377 g = 9,77 % H.

Diese Analysenwerte lassen vorläufig keinen sicheren Schluss auf irgend welche Formel machen. Das einzige, was man, so lange weitere Anhaltspunkte für die Konstitution dieses festen Körpers fehlen, mit Sicherheit annehmen darf, ist die Thatsache, dass in dem festen Körper ein sauerstoffhaltiger Körper enthalten sein muss, der bei Einhaltung gewisser Bedingungen bei der Destillation des Rohöles vermutlich aus dem sauerstoffhaltigen Bestandteile des Oeles, dem Galipenalkohol, entsteht.

Nach alle dem hier Mitgeteilten ist wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass in dem Angosturarindenöl ein Gemisch von einem Sesquiterpen (Galipen) und einem Sesquiterpenalkohol (Galipenalkohol) vorliegt, dessen Trennung, wie aus den oben angeführten Versuchen ersichtlich wird, ziemliche Schwierigkeiten bereitet. Auffallend ist an dem Oele das Drehungsvermögen. Das Rohöl dreht stark links, der Alkohol zeigt kein Drehungsvermögen, während das aus dem Alkohol gewonnene Terpen schwach rechts dreht. Es ist daher wohl die Annahme zu machen, dass bei der Isolierung des Sesquiterpens aus dem Rohöle eine Inversion eingetreten ist, und dass vielleicht das in dem Rohöle enthaltene Terpen ein anderes Drehungsvermögen besitzt als das mittelst Essigsäureanhydrid gewonnene Terpen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

83. Ueber das Salicin und seine Derivate.

Von Ernst Schmidt.

Nachdem das Salicin durch die klassischen Arbeiten von R. Piria[1]) als ein Glykosid charakterisiert worden war, welches durch Hydrolyse glatt in Traubenzucker und Saligenin zerfällt, und bei der Oxydation Salicylaldehyd, bez. Salicylsäure liefert, konnte es nicht ausbleiben, dass dasselbe wiederholt den Gegenstand mehr oder minder eingehender Untersuchungen bildete. Die experimentellen Studien von H. Schiff,[2]) A. Michael,[3]) O. Schmidt[4]) und vieler anderer Forscher haben in der That das Verhalten dieses ziemlich leicht zugänglichen Glykosids nach den verschiedensten Richtungen hin aufgeklärt. Auffallenderweise ist jedoch in den zahlreichen Arbeiten, welche über das Salicin und seine Derivate in der Litteratur vorliegen, den Halogensubstitutionsprodukten desselben nur eine verhältnismässig spärliche Beachtung zu teil geworden. Piria (l. c.) konstatierte zwar bereits, dass durch Einwirkung von Chlor auf Salicin, bei Gegenwart von Wasser, Mono-, Di- und Trichlorsalicin gebildet wird, Verbindungen, die durch Einwirkung von Emulsin in die entsprechend substituierten Saligenine überführbar sind, jedoch ist die Kenntnis dieser Substitutionsprodukte bisher eine ziemlich lückenhafte geblieben. Das Gleiche gilt von den Bromsalicinen und deren Spaltungsprodukten, welche zuerst von O. Schmidt (l. c.) dargestellt wurden. Ein Jodsalicin ist bisher sogar ganz unbekannt.

Da die halogensubstituierten Salicine, besonders in Hinblick auf die zu erwartenden, vorläufig kaum studierten Spaltungsprodukte, manches Interesse boten, so habe ich die Herren H. L. Visser[5]) und Th. van Waveren[6]) veranlasst, sich zunächst mit den Monohalogensubstitutionsprodukten dieses Glykosides eingehender zu beschäftigen und die bisher unbekannte Stellung der Halogenatome in dem Molekül jener Verbindungen zu ermitteln.

---

1) Annal. d. Chem. 30, 151 und 56, 35.

2) Ibidem 154, 1.

3) Ber. d. chem. Ges. 1882, 1922.

4) Zeitschr. f. Chem. 1865, 516.

5) Inaugural-Diss. Marburg 1896.

6) Inaugural-Diss. Marburg 1897.

Wie aus den nachstehenden Abhandlungen hervorgeht, hat sich letzteres Ziel ohne erhebliche Schwierigkeiten dadurch erreichen lassen, dass jene halogensubstituierten Salicine in die entsprechenden Salicylaldehyde, bez. in die ihrer Konstitution nach genau bekannten halogensubstituierten Salicylsäuren übergeführt wurden. Hierdurch ergab sich dann ohne weiteres auch die Konstitution der halogensubstituierten Saligenine und endlich auch die der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodsalicine selbst.

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Mono-Chlorsalicins und Mono-Bromsalicins konnte, unter Berücksichtigung der bezüglichen Angaben von Piria und von O. Schmidt (l. c.) ohne jede Schwierigkeit in grösserem Umfange realisiert werden. Etwas anders gestalteten sich dagegen die Verhältnisse bei der Darstellung des bisher ganz unbekannten Mono-Jodsalicins.

Die Versuche des Herrn Visser haben gelehrt, dass Jod direkt auf Salicin nicht substituierend einwirkt, gleichgiltig, ob dem Reaktionsprodukte noch gelbes Quecksilberoxyd, Jodsäure, amorpher Phosphor, Kalilauge oder Ammoniak zugesetzt wird. Dagegen lässt sich das Mono-Jodsalicin leicht gewinnen, wenn man auf wässerige Salicinlösung Chlorjod einwirken lässt. Das bereits von J. Stenhouse[1]) unter diesen Versuchsbedingungen erhaltene, jedoch nicht weiter untersuchte jodhaltige Produkt erwies sich bei näherer Prüfung als Mono-Jodsalicin.

Das Monochlor-, Monobrom- und Monojod-Salicin sind durch Umkrystallisation leicht zu reinigen. Sie bilden feine, weisse Nadeln, die je 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst dieselben mit roter Farbe; Eisenchlorid giebt damit jedoch keine Reaktion.

Monochlorsalicin:	$C^{13}H^{17}ClO^7$,	schmilzt	bei	154° C.,
Monobromsalicin:	$C^{13}H^{17}BrO^7$,	„	„	170° C.,
Monojodsalicin:	$C^{13}H^{17}JO^7$,	„	„	192° C.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid werden in diesen drei Verbindungen, ebenso wie in dem Salicin selbst, je vier Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzt und hierdurch:

$C^{13}H^{13}Cl(C^2H^3O)^4O^7$	vom	Schmp.	142° C.,
$C^{13}H^{13}Br(C^2H^3O)^4O^7$	„	„	148° C.,
$C^{13}H^{13}J(C^2H^3O)^4O^7$	„	„	119° C.

gebildet.

1) Annal. d. Chem. 134, 217.

Emulsin spaltet bei 35—40° C. die substituierten Salicine im Sinne der Gleichung (X = Cl, Br, J):

$$C^{13}H^{17}XO^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^3X \begin{cases} OH \\ CH^2 \cdot OH \end{cases}$$

X-Salicin Glykose X-Saligenin.

Die hierbei gewonnenen halogensubstituierten Saligenine:

$C^6H^3Cl \begin{cases} OH \\ CH^2 \cdot OH \end{cases}$ vom Schmp. 93° C.,

$C^6H^3Br \begin{cases} OH \\ CH^2 \cdot OH \end{cases}$ „ „ 113° C.,

$C^6H^3J \begin{cases} OH \\ CH^2 \cdot OH \end{cases}$ „ „ 138° C.,

liefern sämtlich mit Eisenchlorid, ebenso wie das Saligenin selbst, eine Blaufärbung.

Die Versuche, welche Herr Visser anstellte, um durch direkte Einwirkung von Brom und Jod auf Saligenin obige, oder damit isomere Brom- und Jodsaligenine zu erhalten, haben nur bei dem Jod die gewünschten Resultate ergeben. Brom führt das Saligenin, entsprechend dem Chlor[1]), in Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 \cdot OH$, über, wenn es direkt damit in alkoholischer Lösung in Reaktion tritt, wogegen es in wässeriger, alkalischer Lösung, neben Tribromphenol, auch Tribromsaligenin: $C^6HBr^3 \begin{cases} OH \\ CH_2 \cdot OH, \end{cases}$ liefert.

Jod führt das Saligenin in alkalischer, wässeriger Lösung, je nach den Versuchsbedingungen, in ein Monojodsaligenin, welches mit obigem, aus Monojodsalicin erhaltenen identisch ist, oder in ein Dijodsaligenin: $C^6H^2J^2 \begin{cases} OH \\ CH^2 \cdot OH, \end{cases}$ über.

Werden Monochlor-, Monobrom- und Monojodsalicin vorsichtig mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert, so resultieren die entsprechend substituierten Salicylaldehyde und Salicylsäuren, Verbindungen, die durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht von einander zu trennen sind. Es wurden auf diese Weise erhalten:

Chlorsalicylaldehyd: $C^6H^3Cl \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$ vom Schmp. 99° C.,

Bromsalicylaldehyd: $C^6H^3Br \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$ „ „ 104° C.,

---

[1]) Beilstein, Handbuch.

Jodsalicylaldehyd: $C^6H^3J\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ vom Schmp. 102° C.,

Chlorsalicylsäure: $C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CO\cdot OH\end{cases}$ " " 167° C.,

Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br\begin{cases}OH\\CO\cdot OH\end{cases}$ " " 164° C.,

Jodsalicylsäure: $C^6H^3J\begin{cases}OH\\CO\cdot OH\end{cases}$ " " 196° C.

Die obigen halogensubstituierten Salicylaldehyde und Salicylsäuren geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid blau-violette Färbungen. Hydroxylamin führte diese Aldehyde glatt in Aldoxime über:

$C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CH = N\cdot OH\end{cases}$ vom Schmp. 122° C.,

$C^6H^3Br\begin{cases}OH\\CH = N\cdot OH\end{cases}$ " " 129° C.,

$C^6H^3J\begin{cases}OH\\CH = N\cdot OH\end{cases}$ " " 135° C.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gehen diese Oxime, entsprechend dem Salicylaldoxim, in acetylierte Nitrile über (X = Cl, Br, J):

$$\underset{\text{Oxim}}{C^6H^3X\begin{cases}OH\\CH = N\cdot OH\end{cases}} + 2\,\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\!\!>\!O = \underset{\text{Nitril.}}{C^6H^3X\begin{cases}O(CH^3-CO)\\CN\end{cases}} + 3\,CH^3-CO\cdot OH$$

Die über den Monochlorsalicylaldehyd vorliegenden Litteraturangaben sind nur sehr lückenhafter Natur. Soweit es dieselben erkennen lassen, haben die früheren Beobachter die nämliche Verbindung wie Herr Visser in mehr oder minder reinem Zustande in Händen gehabt. Es gilt dies namentlich von dem Chlorsalicylaldehyd, welchen Piria[1]) und Loewig[2]), neben Dichlorsalicylaldehyd, bei der Einwirkung von Chlor auf Salicylaldehyd oder dessen wässerige Lösung erhielten. Ein reineres Produkt scheint H. Schiff[3]) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Salicylaldehydkupfer bei 100—120° C. erhalten zu haben. Dasselbe krystallisierte aus Alkohol in weissen Blättern, sublimierte in durchsichtigen Nadeln oder perlmutterglänzenden Tafeln und schmolz unter 100° C.

Der von Visser und von van Waveren für Monochlorsalicylaldehyd ermittelte Schmelzpunkt: 99° C., würde im Einklang stehen

---

1) Annal. d. Chem. 30, 169.
2) Berzelius, Jahresb. 20, 311.
3) Annal. d. Chem. 150, 193.

mit einer bezüglichen Angabe von Bradley (99.5° C.), welche sich ohne nähere Details in Beilstein's Handbuch 1897 findet.

Der Monobromsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 104° C. ist jedenfalls identisch mit der von Bradley[1]) durch Einwirkung von Brom auf Disalicylaldehyd und Salicylaldehyd erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkt 104—105° C. Das Gleiche dürfte der Fall sein bei den zumeist wenig charakterisierten Produkten, welche von Piria und Loewig (l. c.) durch Einwirkung von Bromdampf und von L. Henry[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Salicylaldehyd gewonnen wurden.

Ein Monojodsalicylaldehyd war bisher überhaupt nicht bekannt.

Die neben Monochlorsalicylaldehyd durch Oxydation des Monochlorsalicins gebildete Monochlorsalicylsäure vom Schmelzpunkt 167° C. ist als Metaverbindung (CO·OH : OH : Cl = 1 : 2 : 5) anzusprechen, da sie nach dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften des Baryum- und Silbersalzes identisch ist mit der von Hasse[3]) und von Varnholt[4]) aus Parachlorphenol dargestellten Säuren (Schmelzpunkt 168° C.). Da der Monochlorsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 99° C. direkt mit Hülfe seines Oxims (s. unten) in dieselbe Monochlorsalicylsäure übergeführt werden kann, und die gleiche Verbindung, neben Chlorsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 99° C., auch bei der vorsichtigen Oxydation des Chlorsaligenins gebildet wird, so erhellt hieraus, dass auch in diesen Verbindungen das Chloratom in der Metastellung enthalten sein muss. Das Gleiche ist auch bei dem Chlorsalicin der Fall, da die daraus dargestellte Zucker-Chorsalicylsäure durch Salzsäure glatt in Glykose und in Meta-Monochlorsalicylsäure vom Schmelzpunkt 168° C. zerfällt (s. unten).

Die obige Monobromsalicylsäure vom Schmp. 164° C. ist ebenfalls als Metaverbindung (CO·OH : OH : Br = 1 : 2 : 5) anzusprechen, da sie nach ihrem Schmelzpunkte und ihrem gesamten Verhalten identisch ist mit der zuerst von Hübner und Brencken[5]) durch direkte Bromierung von Salicylsäure dargestellten Meta-Bromsalicylsäure (Schmp. 164—165° C.). Da ferner der Bromsalicylaldehyd vom Schmp. 104° C., das Bromsaligenin vom Schmp. 113° C. und das Bromsalicin vom Schmp. 170° C. sämtlich in die nämliche Brom-

---

1) Ber. d. chem. Ges. 1889, 1135.
2) Ibidem 1869, 135.
3) Ibidem 1877, 2190.
4) Journ. f. prakt. Chem. 36, 16.
5) Ber. d. chem. Ges. 1873, 174.

salicylsäure übergeführt werden konnten, so sind hierdurch auch diese Verbindungen als Meta-Bromsubstitutionsprodukte gekennzeichnet.

Für die Konstitution der bei obigen Reaktionen gewonnenen Monojodsalicylsäure bot der ermittelte Schmelzpunkt 196° C. direkt keinen sicheren Anhalt, da nach den Untersuchungen von A. K. Miller[1]) die Jodsalicylsäure $CO \cdot OH : OH : J = 1 : 2 : 3$ bei 198° C. und die Jodsalicylsäure $CO \cdot OH : OH : J = 1 : 2 : 5$ bei 197° C. schmilzt. Das Studium der Salze der fraglichen Säure, dem sich besonders Herr Th. van Waveren widmete, sowie das Verhalten derselben in der Kalischmelze, wobei Hydrochinoncarbonsäure resultierte, liessen jedoch keinen Zweifel, dass auch hier die gewöhnliche Metajodsalicylsäure ($CO \cdot OH : OH : J = 1 : 2 : 5$) vorlag. Hierdurch war auch die Stellung des Jodatoms in dem Jodsalicylaldehyd vom Schmp. 138° C., in dem Jodsaligenin vom Schmp. 138° C. und in dem Jodsalicin vom Schmp. 192° C. bestimmt, da diese Verbindungen sämtlich in die nämliche Jodsalicylsäure verwandelt werden konnten.

Dem Salicin kommt nach seinem Gesamtverhalten die Formel

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 \cdot OH & 1 \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 & 2 \end{cases}$$

zu, die untersuchten Halogensubstitutionsprodukte würden nach obigen Darlegungen daher in folgender Weise zu formulieren sein (X = Cl, Br, J):

C · CO · OH
HC C · OH
XC CH
CH
X-Salicylsäure

C · COH
HC C · OH
XC CH
CH
X-Salicylaldehyd

$C \cdot CH^2 \cdot OH$
HC C · OH
XC CH
CH
X-Saligenin

$C \cdot CH^2 \cdot OH$
HC $C \cdot O \cdot C^6H^{11}O^5$
XC CH
CH
X-Salicin.

---

[1]) Annal. d. Chem. 220, 113.

Die Ausbeuten an Mono-Halogensalicylaldehyden und an Mono-Halogensalicylsäuren, welche bei der Oxydation der Mono-Halogen-salicinen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzielt werden, sind keine besonders guten. Da es in meiner Absicht lag, diese Verbindungen als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen zu verwenden, so schien es angezeigt zu sein, Methoden zu suchen, nach denen sich diese Körper in glatterer Weise gewinnen liessen.

Nach den Untersuchungen von Piria und von Schiff geht das Salicin durch verdünnte Salpetersäure leicht in Helicin über, eine Verbindung, welche sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ohne Weiteres in Glykose und Salicylaldehyd spaltet:

$$\underset{\text{Salicin}}{C^{13}H^{18}O^{7}} + O = H^{2}O + \underset{\text{Helicin}}{C^{13}H^{16}O^{7}}$$

$$\underset{\text{Helicin}}{C^{13}H^{16}O^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Glykose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

Es lag nahe, auch die halogensubstituierten Salicine nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Gelang es ohne Schwierigkeiten dieselben in halogensubstituierte Helicine zu verwandeln, so würde hierdurch ein Weg gegeben sein, um auf bequeme Weise von dem leicht erhältlichen Chlor-, Brom-, Jodsalicin zu einheitlichem Chlor-, Brom- und Jodsalicylaldehyd zu gelangen.

Die Versuche, welche Herr Th. van Waveren auf meine Veranlassung in dieser Richtung hin anstellte, haben leider dieser Voraussetzung nicht entsprochen. Es zeigte sich, dass die verdünnte Salpetersäure bei weitem weniger glatt auf die halogensubstituierten Salicine einwirkt, als auf das Salicin selbst, so dass unter den Versuchsbedingungen, unter welchen Salicin in Helicin übergeht, die halogensubstituierten Salicine im wesentlichen in halogensubstituierte Helicoidine verwandelt werden (X = Cl, Br, J):

$$2\,\underset{\text{X-Salicin}}{C^{13}H^{17}XO^{7}} + O = H^{2}O + \underset{\text{X-Helicoidin.}}{C^{26}H^{32}X^{2}O^{14}}$$

Obschon diese halogensubstituierten Helicoidine bei der hydrolytischen Spaltung auch halogensubstituierte Salicylaldehyde liefern, so ist doch die Ausbeute hieran eine sehr mässige, da gleichzeitig hierbei harzartige Saliretine gebildet werden.

Auch die Versuche, diese halogensubstituierten Helicine direkt aus Helicin durch Substitution durch Chlor, Brom oder Jod darzustellen, haben insofern nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, als

es nur einigermassen glatt gelang, ein Monochlorhelicin in reinem Zustande zu gewinnen. Bei der Bromierung des Helicins resultierte dagegen kein einheitliches Substitutionsprodukt und noch weniger gelang es, ein Jodhelicin darzustellen.

Für die Ueberführung der halogensubstituierten Salicylaldehyde in die korrespondierenden Salicylsäuren, welche unter Anwendung von Oxydationsmitteln wenig glatt verläuft, hat sich der folgende, relativ einfache Weg als zweckmässig ergeben: Die betreffenden Aldehyde werden durch Einwirkung von Hydroxylamin zunächst in Oxime übergeführt, letztere durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in acetylierte Nitrile verwandelt und aus diesen endlich durch Verseifung die entsprechenden Säuren gewonnen (X = Cl, Br, J):

$$\text{I.}\quad C^6H^3X\begin{cases}OH\\COH\end{cases} + NH^2\cdot OH = H^2O + C^6H^3X\begin{cases}OH\\CH=N\cdot OH.\end{cases}$$

X-Aldehyd X-Oxim.

$$\text{II.}\quad C^6H^3X\begin{cases}OH\\CH=N\cdot OH\end{cases} + 2\,\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\!\!>O = C^6H^3X\begin{cases}O\cdot(CO\cdot CH^3)\\CN\end{cases} + 3\,CH^3-CO\cdot OH$$

X-Oxim X-Nitril.

$$\text{III.}\quad C^6H^3X\begin{cases}O\cdot(CO\cdot CH^3)\\CN\end{cases} + 3\,H^2O = C^6H^3X\begin{cases}OH\\CO\cdot OH\end{cases} + NH^3 + CH^3-CO\cdot OH$$

X-Nitril X-Salicylsäure.

Auf diese Weise konnten obige Chlor-, Brom-, Jodsalicylaldehyde ohne Schwierigkeit in Meta-Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure verwandelt werden.

Noch einfacher gestaltet sich die Gewinnung dieser halogensubstituierten Salicylsäuren, wenn man von den entsprechenden Salicinen selbst ausgeht. Tiemann und Reimer[1]) haben gezeigt, dass das Salicin durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in Zuckersalicylsäure (Glykosalicylsäure) übergeht, eine Verbindung, die beim Kochen mit Salzsäure glatt in Salicylsäure und Traubenzucker zerfällt. Die gleiche Reaktion lässt sich, wie die Versuche von Herrn Th. van Waveren lehrten, auch auf die halogensubstituierten Salicine anwenden. Die Chlor-, Brom-, Jod- Zuckersalicylsäuren sind zwar, ebenso wie die Zuckersalicylsäure selbst, nicht durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit ausgezeichnet, jedoch lassen sich dieselben durch Salzsäure glatt in Traubenzucker und Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure der Metareihe spalten (X = Cl, Br, J):

---

1) Ber. der Chem. Ges. 1875, 517.

$$\text{I.}\quad C^6H^3X \begin{cases} CH^2 \cdot OH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases} + 2\,O = C^6H^3X \begin{cases} CO \cdot OH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases} + H^2O$$

X-Salicin X-Zuckersalicylsäure.

$$\text{II.}\quad C^6H^3X \begin{cases} CO \cdot OH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases} + H^2O = C^6H^4X \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH \end{cases} + C^6H^{12}O^6$$

X-Zuckersalicylsäure X-Salicylsäure.

Ich behalte mir vor, später über andere Abkömmlinge des Salicins und seiner Derivate zu berichten.

Marburg, im August 1897.

---

84. Ueber die Halogensubstitutionsprodukte des Salicins und seiner Derivate.

Von Dr. H. L. Visser.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen diente krystallisiertes Salicin, welches von E. Merck in Darmstadt bezogen war. Zur Kennzeichnung der Reinheit dieses Materials durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und durch die Elementaranalyse wurde ein Teil desselben aus Wasser umkrystallisiert. Dieses Salicin schmolz exsiccatortrocken bei 201° C. O. Schmidt[1]) giebt den Schmelzpunkt des Salicins zu 198° C., H. Schiff[2]) zu 201° und B. Sorokin[3]) zu 204° C. an. Th. van Waveren ermittelte denselben zu 200° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. 0,2074 g getrocknete Substanz lieferten 0,5742 g CO^2 und 0,1672 g H^2O.
2. 0,3048 g „ „ „ 0,6095 g CO^2 „ 0,1731 g H^2O.

Berechnet für $C^{13}H^{18}O^7$:		Gefunden: 1 (Visser)	2 (Waveren)
C	54,54	54,47	54,48
H	6,29	6,46	6,29.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 526.

[2]) Gaz. chimica 11, 111.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 330.

I. Monochlorsalicin: $C^{13}H^{17}ClO^7 + 2H^2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden nach Angabe von Piria[1]) je 5 g sehr fein zerriebenen Salicins in 20 g Wasser suspendiert und wurde unter Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur, solange Chlor eingeleitet, bis sich alles Salicin gelöst hatte. Nach kurzer Zeit erstarrt alsdann die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Findet das Erstarren bereits statt, ehe alles Salicin in Lösung gegangen ist, so empfiehlt es sich, den Chlorstrom zu unterbrechen, die Masse durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung zu bringen und dann von Neuem in die erkaltete Flüssigkeit Chlor einzuleiten (Th. van Waveren). Das auf die eine oder auf die andere Weise erhaltene Roh-Chlorsalicin wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und alsdann aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge konnte, nach Neutralisation derselben mit Ammoniak, durch Verdunstung noch eine weitere Menge eines Chlorsalicins erhalten werden, welches in seinem Schmelzpunkte und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem direkt ausgeschiedenen Produkte übereinstimmte.

Das Chlorsalicin bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle, welche exsiccatortrocken bei 154° C. schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Chlorsalicin rot; durch Eisenchlorid erleidet dasselbe keine Veränderung. In Wasser und in Alkohol ist das Chlorsalicin, besonders in der Wärme, leicht löslich, in Aether dagegen nahezu unlöslich. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

1,3807 g verloren bei 100° C. 0,1403 g an Gewicht.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{17}ClO^7 + 2H^2O$:
H^2O	10,16	10,09.

Das Chlorsalicin krystallisiert somit, im Einklang mit den Angaben von Piria, mit 2 Mol. Wasser.

1. 0,2955 g des bei 100° C. getrockneten Chlorsalicins lieferten 0,5244 g CO^2 und 0,1398 g H^2O.
2. 0,1923 g wasserfreies Chlorsalicin ergaben nach Carius 0,0841 g Ag Cl.

	Berechnet für $C^{13}H^{17}ClO^7$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,67	48,30	—
H	5,30	5,25	—
Cl	11,07	—	10,82.

[1]) Anal. d. Chem. 55, 52.

Chlorsalicin-Blei: $C^{13}H^{13}Pb^2ClO^7$. Diese Verbindung scheidet sich als voluminöser, weisser Niederschlag aus, wenn die wässerige Lösung des Chlorsalicins mit Bleiacetatlösung, und hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt wird.

1,6135 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 1,3430 g $PbSO^4$.

	Berechnet für $C^{13}H^{13}Pb^2ClO^7$:	Gefunden:
PbO	61,05	61,25.

Diese Bleiverbindung des Chlorsalicins entspricht somit in ihrer Zusammensetzung dem von Piria dargestellten Salicin-Blei: $C^{13}H^{14}Pb^2O^7$.

Tetraacetyl-Chlorsalicin: $C^{13}H^{13}(C^2H^3O)^4ClO^7$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Chlorsalicin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung hierauf im Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Das Tetraacetyl-Chlorsalicin bildet weisse, bei 142° C. schmelzende Krystallschuppen, die sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol lösen.

Das **Tetraacetyl-Salicin:** $C^{13}H^{14}(C^2H^3O)^4O^7$, welches zum Vergleich nach den Angaben von H. Schiff[1]) dargestellt wurde, schmilzt bei 130° C.

Die Analyse des Tetraacetyl-Chlorsalicins ergab folgende Daten:

1. 1,107 g Substanz lieferten nach längerem Kochen mit Magnesiamilch 0,4983 g $Mg^2P^2O^7$.
2. 0,1645 g Substanz ergaben nach Carius 0,0502 g AgCl.

	Berechnet für $C^{13}H^{13}(C^2H^3O)^4ClO^7$:	Gefunden: 1.	2.
C^2H^3O	35,21	34,88	—
Cl	7,20	—	7,50.

Chlorsaligenin: $C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^2OH\\OH.\end{matrix}\right.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden nach Angabe von Piria 10 g Chlorsalicin in 100 g Wasser fein suspendiert, die Mischung mit 0,5 g frisch bereitetem Emulsin versetzt und alsdann, unter häufigem Umschwenken, bei 35—40° mehrere Tage stehen gelassen. Nachdem alles Chlorsalicin in Lösung übergegangen war, wurde die

1) Annal. d. Chem. 154, 1.

Flüssigkeit aufgekocht, filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Das Chlorsaligenin resultierte hierbei in grossen, perlmutterglänzenden, bei 93° C. schmelzenden Krystallschuppen, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösten. Eisenchlorid ruft eine blaue, konzentrierte Schwefelsäure eine grüne Färbung hervor.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,1836 g exsiccatortrockener Substanz lieferten 0,3541 g CO^2 und 0,0748 g H^2O.
2. 0,1058 g Substanz ergaben nach Carius 0,0944 g Ag Cl.

	Berechnet für $C^7H^7ClO^2$:	Gefunden: 1.	2.
C	52,99	52,77	—
H	4,40	4,52	—
Cl	22,39	—	22,07.

Chlorsalicylaldehyd: $C^6H^3Cl\begin{cases}COH\\OH.\end{cases}$

Diese Verbindung resultiert neben Chlorsalicylsäure bei der Oxydation von Chlorsalicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Zur Gewinnung dieser beiden Verbindungen wurden je 10 g Chlorsalicin mit 10 g gepulvertem Kaliumdichromat und 80 g Wasser gemischt und zu dieser Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure in 40 g Wasser zugefügt. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich vollzog, wurde die rein grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nach dem Ausschütteln des Destillats mit Aether, freiwilligem Verdunstenlassen dieses Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol resultierte der Monochlorsalicylaldehyd in farblosen, oft mehrere Zentimeter langen Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wurde. Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Chlorsalicylaldehyds lag bei 99° C. Ueber die Beziehungen dieses Chlorsalicylaldehyds zu den Chlorsalicylaldehyden anderer Provenienz s. S. 539.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,230 g Substanz lieferten 0,450 g CO^2 und 0,070 g H^2O.
2. 0,2486 g „ „ nach Carius 0,2262 g Ag Cl.

	Berechnet für $C^7H^5ClO^2$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,67	53,36	—
H	3,19	3,38	—
Cl	22,68	—	22,50.

Monochlorsalicylaldoxim: $C^6H^3Cl \begin{cases} CH = N \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

(Th. van Waveren). Zur Gewinnung dieses Oxims wurde Monochlorsalicylaldehyd in Alkohol gelöst, diese Lösung mit der wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumkarbonat versetzt und das durch etwas Alkohol wieder geklärte Gemisch alsdann 24 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim Verdunsten dieses Auszuges resultierte das Oxim in weissen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 122° C. schmolzen.

Die Analyse dieses Oxims ergab Folgendes:

0,1456 g Oxim lieferten nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die 8,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zur Sättigung erforderte.

Berechnet für $C^7H^6ClNO^2$:		Gefunden:
N	8,16	8,29.

Um das Verhalten obigen Oxims gegen Essigsäureanhydrid zu studieren, wurde dasselbe 3 Stunden lang mit der 10fachen Menge letzterer Verbindung gekocht, die erzielte Lösung hierauf im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus Alkohol, unter Anwendung von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Beim freiwilligen Verdunstenlassen dieser alkoholischen Lösung schieden sich allmählich wasserhelle, tafelförmige Krystalle aus, welche bei 79° C. schmolzen.

0,1820 g dieser Verbindung lieferten nach Carius 0,1322 g Ag Cl.

Berechnet für $C^6H^3Cl \begin{cases} O \cdot C^2H^3O \\ CN \end{cases}$		Gefunden:
Cl	18,16	17,90.

Aus diesen Daten geht hervor, dass das Oxim des Chlorsalicylaldehyds bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in ein acetyliertes Nitril übergeführt wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Angaben, welche E. Beckmann[1]) über das Verhalten des Salicylaldoxims gegen Essigsäureanhydrid macht.

Zur weiteren Kennzeichnung der obigen Verbindung als Nitril wurde dieselbe durch kochen mit Kalilauge verseift und aus dem Reaktionsprodukt die entsprehende Chlorsalicylsäure isoliert. Letztere ergab sich als Meta-Chlorsalicylsäure:

$C^6H^3Cl \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH \end{cases}$ (CO·OH:OH:Cl=1:2:5), vom Schmelzpunkt 167° C.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1893, 2621.

Chlorsalicylsäure: $C^6H^3Cl \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Zur Gewinnung der Chlorsalicylsäure diente das durch Destillation mit Wasserdämpfen von Chlorsalicylaldehyd befreite Oxydationsprodukt des Chlorsalicins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Letzteres wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether alsdann abdestilliert und der Rückstand hierauf zunächst aus Ligroin und schliesslich aus Wasser umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise weisse, nadelförmige Krystalle, deren Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wurde. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 167—168° C.

Zur weiteren Identifizierung dieser Säuren mit der Meta-Chlorsalicylsäure: $C^6H^3Cl \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH \end{cases}$ $(CO \cdot OH : OH : Cl = 1:2:5)$, mit welcher sie in dem Schmelzpunkte übereinstimmte (vgl. S. 540), wurde das für dieselbe nach Hübner und Brencken[1]) charakteristische Baryum- und Silbersalz dargestellt.

Baryumsalz: $(C^7H^4ClO^3)^2Ba + 3H^2O$. Durch Neutralisation der fraglichen Chlorsalicylsäure mit Barytwasser und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Salzlösung resultierten feine, weisse Krystallblättchen, welche in Wasser leicht löslich waren.

Dieses Salz enthielt, ebenso wie das Baryumsalz der Meta-Chlorsalicylsäure, 3 Mol. Krystallwasser:

0,1187 g des Salzes verloren bei 100° C. 0,0117 g an Gewicht und lieferten 0,041 g $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^7H^4ClO^3)^2Ba + 3H^2O$:		Gefunden:
H^2O	10,00	9,87
Ba	28,65	28,32.

Silbersalz: $C^7H^4ClO^3Ag$. Dasselbe wurde als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, beim Fällen der mit Ammoniak genau neutralisierten wässerigen Chlorsalicylsäurelösung mit Silbernitrat.

0,110 g dieses Silbersalzes lieferten nach der Zersetzung mit starker Salpetersäure 0,0569 g AgCl.

Berechnet für $C^7H^4ClO^3Ag$:		Gefunden:
Cl	12,72	12,79
Ag	38,64	38,92.

[1]) Ber. der chem. Ges. 1873, 174.

Nach den vorstehenden Daten und unter Berücksichtigung der von Herrn van Waveren gemachten weiteren Beobachtungen (s. dort), kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die durch Oxydation des Chlorsalicins erhaltene Chlorsalicylsäure identisch mit der Meta-Chlorsalicylsäure ist. Da, wie in vorstehender Abhandlung dargelegt ist, auch das Chlorsaligenin und der Chlorsalicylaldehyd in dieselbe Chlorsalicylsäure übergeführt werden können, so sind auch diese Verbindungen, ebenso wie das Chlorsalicin selbst, hierdurch als Meta-Chlorsubstitutionsprodukte gekennzeichnet (s. S. 541).

II. Monobromsalicin: $C^{13} H^{17} Br O^7 + 2 H^2 O$.

Die Produkte, welche bei der Einwirkung von Brom auf Salicin gebildet werden, sind zuerst von O. Schmidt[1]) studiert worden. Behufs Darstellung eines Monobromsalicins soll nach Angabe dieses Autors 1 T. Salicin in etwa 20 T. Wasser gelöst und in diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung eingetragen werden. Das gebildete Monobromsalicin scheidet sich unter diesen Bedingungen alsbald in Krystallen aus. Das Monobromsalicin liess sich nach diesem Verfahren ohne Schwierigkeit gewinnen. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heissem Wasser resultierte dasselbe in farblosen, glänzenden Nadeln, welche sich in Wasser und in Alkohol, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht lösten, dagegen in Aether unlöslich waren. Der Schmelzpunkt des exsiccatortrockenen Bromsalicins wurde bei 170° C. ermittelt; O. Schmidt giebt denselben zu 160° C. an. In seinem Verhalten stellt sich das Monobromsalicin dem Monochlorsalicin zur Seite.

Aus der von dem Roh-Bromsalicin abgesogenen Mutterlauge konnten, nach Neutralisation derselben mit Ammoniak, durch Eindampfen weitere Mengen eines Monobromsalicins gewonnen werden, welches ebenfalls bei 170° C. schmolz, somit wohl identisch war mit dem direkt ausgeschiedenen Produkte.

Das Monobromsalicin enthält, ebenso wie das Monochlorsalicin, zwei Moleküle Krystallwasser, von denen bei 100° C. jedoch nur ein Molekül abgegeben wird.

0,9151 g Substanz verloren bei 100° C. 0,041 g an Gewicht.

Berechnet für $C^{13} H^{17} Br O^7 + 2 H^2 O$:		Gefunden:
für 1 Mol. $H^2 O$	4,48	4,49.

---

1) Neues Jahrb. d. Pharm. 23, 81.

1. 0,307 g der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten 0,457 g CO^2 und 0,131 g H^2O.

2. 0,202 g ergaben nach Carius 0,198 g AgBr.

	Berechnet für $C^{13}H^{17}BrO^7 + H^2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	40,70	40,60	—
H	4,96	4,73	—
Br	20,86	—	20,64.

Dasselbe Monobromsalicin wird auch gebildet, wenn man in eine mit Natronlauge alkalisch gemachte, wässerige Salicinlösung Brom bis zur Sättigung einträgt und die Flüssigkeit hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert.

Tetraacetyl-Bromsalicin: $C^{13}H^{13}Br(C^2H^3O)^4O^7$, in gleicher Weise dargestellt, wie das Tetraacetyl-Monochlorsalicin, bildet weisse, glänzende Krystallschuppen, welche bei 148° C. schmelzen.

1. 0,2672 g Substanz lieferten nach Carius 0,0962 g AgBr.
2. 1,1036 g lieferten nach längerem Kochen mit Magnesiamilch 0,4824 g $Mg^2P^2O^7$.

	Berechnet für $C^{13}H^{13}Br(C^2H^3O)^4O^7$:	Gefunden: 1.	2.
Br	15,00	14,74	—
C^2H^3O	32,27	—	32,12.

Bromsaligenin: $C^6H^3Br\begin{cases} CH^2 \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Das Bromsaligenin ist bereits von O. Schmidt (l. c.) durch Spaltung des Bromsalicins mit Emulsin erhalten, jedoch nicht näher untersucht worden. Dasselbe bildet, entsprechend dem Chlorsaligenin dargestellt (s. S. 546), weisse, perlmutterglänzende, bei 113° C. schmelzende Blättchen. Gegen Eisenchlorid und gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich dasselbe, wie das Chlorsaligenin. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

1. 0,3442 g Substanz lieferten 0,4595 g CO^2 und 0,0965 g H^2O.
2. 0,2920 g „ „ nach Carius 0,275 g AgBr.

	Berechnet für $C^7H^7BrO^2$:	Gefunden: 1.	2.
C	41,33	41,19	—
H	3,44	3,52	—
Br	39,41	—	40,0.

Die Versuche, durch direkte Bromierung des Saligenins zu demselben oder zu einem damit isomeren Bromsaligenin zu gelangen, haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, da hierbei, je nach den Versuchsbedingungen, nur Tribromphenol oder ein Gemisch von Tribromphenol mit Tribromsaligenin gebildet wird.

Fügt man zu einer alkoholischen Salicinlösung eine Lösung von Brom in Alkohol, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwindet und verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit viel Wasser, so scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol leicht in weisse, seidenglänzende, bei 92° C. schmelzende Nadeln übergeführt werden kann. Diese Krystalle erwiesen sich als fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. In Alkohol lösten sie sich sehr leicht auf. Eisenchloridlösung rief eine blauviolette Färbung hervor.

0,1587 g Substanz lieferten nach Carius 0,2698 g AgBr.

Berechnet für $C^6H^2Br^3 \cdot OH$:		Gefunden:
Br	72,50	72,33.

Nach diesen analytischen Daten und den sonstigen Eigenschaften ist das unter obigen Bedingungen entstandene Reaktionsprodukt als Tribromphenol anzusprechen.

In etwas anderer Weise verläuft die Einwirkung des Broms auf Saligenin in alkalischer, wässeriger Lösung. Fügt man zu einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Saligeninlösung (1 : 10) so viel Brom, dass eine Probe der Lösung beim Uebersättigen mit Schwefelsäure Brom ausscheidet, so resultiert nach dem Ansäuern ebenfalls ein weisser, flockiger Niederschlag, aus dem sich jedoch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem, verdünntem Alkohol zwei verschiedene Reaktionsprodukte isolieren lassen. Der schwerer lösliche, bei 91° C. schmelzende, gegen Eisenchlorid indifferente Anteil erwies sich als Tribromsaligenin, der leichter lösliche, bei 92° C. schmelzende, durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt werdende Anteil als Tribromphenol. Die Analysen dieser Produkte ergaben Folgendes:

1. 0,2286 g Substanz lieferten 0,1971 g CO^2 und 0,0266 g H^2O.
2. 0,1406 g „ „ nach Carius 0,2184 g AgBr.

Berechnet für $C^6HBr^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ OH: \end{array} \right.$		Gefunden: 1.	2.
C	23,26	23,51	—
H	1,38	1,29	—
Br	66,40	—	66,10.

0,2188 g Substanz lieferten nach Carius 0,3715 g AgBr.

Berechnet für $C^6H^2Br^3 \cdot OH$:		Gefunden:
Br	72,50	72,27.

Verhalten des Bromsaligenins gegen Benzoyl- und Acetylchlorid.

Zur Gewinnung eines Benzoyl-Bromsaligenins wurde Bromsaligenin mit überschüssigem Benzoylchlorid 2 Stunden lang erhitzt, das überschüssige Benzoylchlorid alsdann durch Verdampfen auf dem Wasserbade möglichst verjagt, der Rückstand hierauf mit verdünntem Ammoniak extrahiert und das Ungelöste aus Ligroin und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten hierbei schwach gelb gefärbte, bei 75° C. schmelzende Krystalle, deren Analyse folgende Daten lieferte:

1. 0,2698 g Substanz ergaben 0,5116 g CO^2 und 0,078 g H^2O.
2. 0,2069 „ „ „ 0,3943 „ „ „ 0,0621 g „
3. 0,1342 „ „ „ nach Carius 0,1018 „ AgBr.

Berechnet für $C^{14}H^{11}Br^2(C^7H^5O)O^3$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C	51,22	51,91	51,97	—
H	3,25	3,21	3,33	—
Br	32,52	—	—	32,06.

Aus obigen analytischen Werten geht hervor, dass unter obigen Bedingungen kein Benzoyl-Bromsaligenin, sondern, unter Abspaltung von Wasser, ein Benzoyl-Dibromsaliretin gebildet worden ist. Auch Acetylchlorid erzeugt aus Bromsaligenin kein Acetyl-Bromsaligenin, sondern Acetyl-Dibromsaliretin. Letzteres schied sich erst allmählich bei Winterkälte aus der konzentrierten alkoholischen Lösung in farblosen, bei 95° C. schmelzenden Krystallen aus.

0,239 g Substanz lieferten nach Carius 0,2065 g AgBr.

Berechnet für $C^{14}H^{11}Br^2(C^2H^3O)O^3$:		Gefunden:
Br	37,21	36,76.

Bromsalicylaldehyd: $C^6H^3Br\begin{cases}COH\\OH.\end{cases}$

Der aus Bromsalicin, in analoger Weise wie der Chlorsalicylaldehyd aus Chlorsalicin, gewonnene Bromsalicylaldehyd krystallisierte aus Alkohol in weissen, schwach nach Salicylaldehyd riechenden, bei

104° C. schmelzenden Blättchen, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde.

1. 0,2552 g Substanz lieferten 0,3928 g CO^2 und 0,0562 g H^2O.
2. 0,1704 g „ „ nach Carius 0,1601 g Ag Br.

	Berechnet für $C^6H^3Br\begin{cases}COH\\OH\end{cases}$:	Gefunden: 1.	2.
C	41,79	41,87	—
H	2,48	2,44	—
Br	39,80	—	39,97.

Derselbe Brom-Salicylaldehyd wurde auch erhalten bei der Oxydation des obigen Brom-Saligenins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Monobromsalicylaldoxim: $C^6H^3Br\begin{cases}CH=N\cdot OH\\OH,\end{cases}$ konnte aus Bromsalicylaldehyd leicht in der auf Seite 548 angegebenen Weise erhalten werden. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 129° C. schmelzenden Nadeln.

1. 0,1461 g Oxim lieferten nach Carius 0,1282 g Ag Br.
2. 0,3272 g „ „ „ Will-Varrentrapp so viel Ammoniak, dass zu dessen Sättigung 14,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure erforderlich waren.

	Berechnet für $C^7H^6BrNO^2$:	Gefunden: 1.	2.
Br	37,03	36,73	—
N	6,48	—	6,33.

Durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Monobromsalicylaldoxim in ein acetyliertes, bei 60° C. schmelzendes Nitril: $C^6H^3Br\begin{cases}CN\\O\cdot C^2H^3O\end{cases}$ übergeführt, welches bei der Verseifung mit Kalilauge die bei 164° C. schmelzende Meta-Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br\begin{cases}CO\cdot OH\\OH\end{cases}$ (CO · OH : OH : Br = 1 : 2 : 5), lieferte.

Die Analyse jenes Nitrils ergab folgende Daten:

1. 0,2130 g Substanz lieferten 0,3514 g CO^2 und 0,0532 g H^2O.
2. 0,172 g „ „ nach Carius 0,1342 g Ag Br.

Berechnet für $C^6H^3Br \begin{cases} CN \\ O \cdot C^2H^3O \end{cases}$:		Gefunden: 1.	2.
C	45,00	44,99	—
H	2,55	2,76	—
Br	33,33	—	33,14.

Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Die Bromsalicylsäure wurde durch Ausschütteln des, durch Destillation mit Wasserdämpfen von Bromsalicylaldehyd befreiten Oxydationsproduktes des Bromsalicins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, mit Aether gewonnen. Die Reinigung des Rohproduktes gelangte wie bei der Chlorsalicylsäure (s. S. 549) zur Ausführung. Die auf diese Weise gewonnene Bromsalicylsäure bildete weisse, glänzende, bei 164° C. schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wurde.

Zur weiteren Identifizierung dieser Säuren mit der Meta-Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH \end{cases}$ (CO·OH : OH : Br = 1 : 2 : 5), welche nach Hübner und Brencken[1]) bei 164.5° C. schmilzt, wurde das Baryum und Silbersalz derselben dargestellt.

Baryumsalz: $(C^7H^4BrO^3)^2Ba + 3H^2O$. Beim freiwilligen Verdunsten der durch Sättigung der fraglichen Bromsalicylsäure mit Barytwasser erhaltenen Salzlösung resultierten kleine, farblose, rosettenförmig gruppierte Krystalle.

0,113 g dieser Krystalle verloren bei 100° C. 0,0098 g an Gewicht und lieferten 0,0414 g Ba SO^4.

Berechnet für $(C^7H^4BrO^3)^2Ba + 3H^2O$:		Gefunden:
H^2O	8,66	8,63
Ba	21,99	21,43.

Das **Silbersalz:** $C^7H^4BrO^3 \cdot Ag$, wurde als weisser, in Wasser unlöslicher, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag erhalten.

0,0949 g lieferten, nach Zersetzung durch starke Salpetersäure, 0,0577 g Ag Br

Berechnet für $C^7H^4BrO^3 \cdot Ag$:		Gefunden:
Ag	33,33	33,53
Br	24,68	24,83.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 6, 174.

Nach den vorstehenden Daten, sowie unter Berücksichtigung der von Th. van Waveren gemachten Beobachtungen (s. dort), kennzeichnet sich die durch Oxydation des Bromsalicins erhaltene Säure als Meta-Bromsalicylsäure. Da auch das Bromsaligenin und der Bromsalicylaldehyd in dieselbe Bromsalicylsäure übergeführt werden können, so sind auch diese Verbindungen, ebenso wie das Bromsalicin selbst, als Meta-Bromsubstitutionsprodukte anzusprechen (s. S. 541).

III. Monojodsalicin: $C^{13}H^{17}JO^7 + 2H^2O$.

Da sich in der Litteratur über Jodsalicin bisher keine Angaben finden, so wurde zunächst versucht, dasselbe in ähnlicher Weise, wie das Chlor- und Bromsalicin darzustellen. Es zeigte sich jedoch hierbei, dass Jod direkt nicht substituierend auf Salicin einwirkt. Es wurde dies zunächst in wässeriger Lösung, unter Mitwirkung von gelbem Quecksilberoxyd, von Jodsäure, sowie von Kalilauge konstatiert. Das gleiche negative Resultat war in alkoholischer Lösung, bei gleichzeitigem Zusatz von amorphem Phosphor und von Ammoniak zu verzeichnen. Aus allen diesen Reaktionsprodukten konnte nur unverändertes Salicin vom Schmelzpunkt 201° C. isoliert werden. Anders gestaltete sich das Resultat dagegen bei Anwendung von Chlorjod, von dem bereits Stenhouse angiebt, dass es mit Salicin ein jodhaltiges, jedoch nicht näher untersuchtes Produkt liefere.

Das Chlorjod wurde durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem überschüssiges Jod suspendiert war, gewonnen. Wurde eine solche Lösung zu einer kalt gesättigten, wässerigen Salicinlösung gesetzt, so schieden sich beim ruhigen Stehen der Mischung reichliche Mengen von Krystallen aus, deren Quantität sich noch vermehrte, als zu der davon getrennten Mutterlauge von neuem Chlorjodlösung zugefügt wurde. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser resultierte die neue Verbindung in feinen, weissen Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether waren. Die Analyse lieferte folgende Werte:

1,3277 g der bei 100—110° C. getrockneten Substanz verloren 0,1074 g an Gewicht.

	Berechnet für $C^{13}H^{17}JO^7 + 2H^2O$:	Gefunden:
H^2O	8,03	8,09.

1. 0,2384 g dieses getrockneten Produktes ergaben 0,330 g CO^2 und 0,0896 g H^2O.
2. 0,2195 „ „ „ „ „ nach Carius 0,1242 „ AgJ.

Berechnet für $C^{13}H^{17}JO^{7}$:		Gefunden: 1.	2.
C	37,87	37,91	—
H	4,04	4,17	—
J	30,82	—	30,58.

Das Jodsalicin enthält somit ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 192° C. Gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Eisenchlorid verhält es sich wie das Chlorsalicin und das Bromsalicin.

Tetraacetyl-Jodsalicin: $C^{13}H^{13}J(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{7}$, entsprechend dem Tetraacetyl-Chlorsalicin dargestellt, bildet glänzende, weisse, bei 119° C. schmelzende Krystallschuppen, die sich wenig in Wasser und in Alkohol lösen.

1. 0,2269 g Substanz lieferten nach Carius 0,0902 g AgJ.
2. 1,0126 „ „ „ „ längerem Kochen mit Magnesiamilch 0,4014 g $Mg^{2}P^{2}O^{7}$.

Berechnet für $C^{13}H^{13}J(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{7}$:		Gefunden: 1.	2.
J	21,89	21,48	—
$C^{2}H^{3}O$	29,65	—	30,07.

Jodsaligenin: $C^{6}H^{3}J\begin{cases}CH^{2}\cdot OH\\OH.\end{cases}$

Das durch Spaltung mit Emulsin aus dem Jodsalicin erhaltene Jodsaligenin bildet glänzende, weisse, bei 138° C. schmelzende Blättchen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Eisenchlorid ruft eine Blaufärbung hervor.

0,2336 g Substanz lieferten nach Carius 0,2187 g AgJ.

Berechnet für $C^{7}H^{7}JO^{2}$:		Gefunden:
J	50,80	50,61.

Ein Monojodsalicin von den gleichen Eigenschaften resultiert auch bei der direkten Einwirkung von Jod-Jodkalium auf alkalische Saligeninlösung. Herr F. Litterscheid erhielt diese Verbindung, als er zu einer mit Natronlauge alkalisch gemachten, wässerigen Salicinlösung etwas mehr als die berechnete Menge Jod (mit Hilfe von Jodkalium in Wasser gelöst) mit der Vorsicht zusetzte, dass die Flüssigkeit

stets alkalisch blieb. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich das Reaktionsprodukt als weisser Niederschlag aus, welcher abgesogen und mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform gelang es, diese Verbindung in weissen, glänzenden, bei 138° C. schmelzenden Nadeln oder Blättchen zu erhalten.

Die Bestimmung des Jodgehaltes nach Carius ergab:

Berechnet für $C^7H^7JO^2$:	Gefunden:
50,80	50,72.

Dijodsaligenin: $C^6H^2J^2 \begin{cases} CH^2 \cdot OH \\ OH. \end{cases}$ Wendet man unter obigen Versuchsbedingungen etwas mehr Jod an, als für die Bildung eines Dijodsaligenins theoretisch erforderlich ist, so resultiert ein Reaktionsprodukt, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose, bei 107° C. schmelzende Nadeln liefert. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Daten:

1. 0,261 g Substanz gaben 0,2131 g CO^2 und 0,0397 g H^2O.
2. 0,3618 g „ „ nach Carius 0,4537 g Ag J.

	Berechnet für $C^7H^6J^2O^2$:	Gefunden: 1.	2.
C	22,34	22,26	—
H	1,59	1,69	—
J	67,55	—	67,76.

Aus obigen Daten geht hervor, dass in der untersuchten Verbindung ein Dijodsaligenin vorlag. Dasselbe erwies sich als schwer löslich in Wasser, als leicht löslich dagegen in Alkohol. Eisenchlorid rief in der Lösung desselben eine Violettfärbung hervor. (F. Litterscheid.)

Jodsalicylaldehyd: $C^6H^3J \begin{cases} COH \\ OH. \end{cases}$

Der aus Jodsalicin durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (s. S. 547) gewonnene Jodsalicylaldehyd krystallisiert aus Alkohol in blassgelblich gefärbten, bei 102° C. schmelzenden Nadeln, deren alkoholische Lösung sich durch Eisenchlorid blau färbt. Die Analyse dieser Verbindung ergab Folgendes:

1. 0,2767 g Substanz lieferten 0,3446 g CO^2 und 0,0595 g H^2O.
2. 0,2041 g „ „ nach Carius 0,1923 g Ag J.

	Berechnet für $C^7H^5JO^2$:	Gefunden: 1.	2.
C	33,87	33,89	—
H	2,03	2,38	—
J	51,20	—	50,85.

Jodsalicylaldoxim: $C^6H^3J\begin{cases}CH = N \cdot OH\\OH,\end{cases}$ wurde von Th. van Waveren aus Jodsalicylaldehyd nach den auf Seite 548 gemachten Angaben dargestellt. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in blassgelblichen, bei 135° C. schmelzenden Nadeln.

0,1507 g dieses Oxims lieferten nach Will-Varrentrapp soviel Ammoniak, dass zu dessen Sättigung 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure erforderlich waren.

	Berechnet für $C^7H^6JNO^2$:	Gefunden:
N	4,51	4,64.

Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich dieses Oxim ebenso wie die Oxime des Chlor- und Bromsalicylaldehyds, indem hierbei ein acetyliertes Nitril: $C^6H^3J\begin{cases}CN\\O \cdot C^2H^3O,\end{cases}$ gebildet wird. Letzteres resultierte in weissen, tafelförmigen, bei 79° C. schmelzenden Krystallen (Th. van Waveren).

0,114 g dieses Nitrils lieferten nach Carius 0,0931 g Ag J.

	Berechnet für $C^6H^3J\begin{cases}CN\\O \cdot C^2H^3O\end{cases}$	Gefunden:
J	44,25	44,13.

Durch Kochen mit Kalilauge wurde aus diesem Nitril Meta-Jodsalicylsäure: $C^6H^3J\begin{cases}CO \cdot OH\\OH\end{cases}$ (CO · OH : OH : J = 1 : 2 : 5), vom Schmelzpunkte 196° C. erhalten.

Jodsalicylsäure: $C^6H^3J\begin{cases}CO \cdot OH\\OH.\end{cases}$

Eine Jodsalicylsäure vom Schmelzpunkte 196° C. resultierte auch, als das Oxydationsprodukt des Jodsalicins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, nach Entfernung des Jodsalicylaldehyds durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die betreffende Säure, welche mit Eisenchlorid eine blau-violette Färbung lieferte, wurde zunächst aus Ligroin, schliesslich aus heissem Wasser,

unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden farblose, bei 196° C. schmelzende Nadeln gewonnen, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol waren.

Zur weiteren Identifizierung mit der Meta-Jodsalicylsäure, welche nach A. K. Miller[1]) bei 197° C. schmilzt, wurde die vorliegende Jodsalicylsäure in das Baryumsalz übergeführt.

Dieses **Baryumsalz**: $\left(C^6H^3J\left\{\begin{matrix}CO\cdot O\\OH\end{matrix}\right.\right)^2 Ba + 4H^2O$, schied sich in kleinen, zu Rosetten gruppierten, schwach gelb gefärbten Krystallen aus.

0,1602 g dieses Salzes verloren bei 100° C. 0,0153 g an Gewicht.

Berechnet für $(C^7H^4JO^3)^2Ba + 4H^2O$:		Gefunden:
H^2O	9,79	9,55.

0,128 g wasserfreien Salzes lieferten 0,0442 g $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^7H^4JO^3)^2Ba$		Gefunden:
Ba	20,66	20,30.

Die vorstehenden Beobachtungen stehen durchaus im Einklang mit den Angaben, die A. K. Miller (l. c.) über die Metajodsalicylsäure (CO · OH : OH : J = 1 : 2 : 5) macht. Dass es sich bei der vorliegenden Säure thatsächlich um die Metajodsalicylsäure handelt, geht aus den weiteren Untersuchungen von Th. van Waveren (s. nächste Abhandlung) hervor. Es befindet sich somit in dem Jodsalicin, dem Jodsalicylaldehyd und dem Jodsaligenin, die alle in diese Metajodsalicylsäure übergeführt werden können, das Jodatom ebenfalls in der Metastellung (s. S. 541).

---

[1]) Annal. d. Chem. 220, 113.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.



ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 8.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.

Ausgegeben den 31. Dezember 1897.

INHALT.

	Seite
Th. van Waveren, Beiträge zur Kenntnis des Helicins . . .	561
J. Gadamer, Ueber die Sinapinsäure	570
J. Gadamer, Ueber den Ursprung des Allylsenföls aus der Wurzel von Cochlearia Armoracia	577
E. Gildemeister und **K. Stephan,** Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Oele, VI	582
K. Schumann, Die Morphologie einiger Drogen	592
M. Kubli, Beitrag zur Prüfung des Chinins	619
H. Beckurts und **J. Troeger,** Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde	634

Eingegangene Beiträge.

Ed. Schaer, Neue Ergebnisse über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchonapflanze.

Ed. Schaer, Ueber Fouquiera splendens, die Stammpflanze des „Ocotilla“-Wachses.

R. Boehm, Ueber Curare.

A. van Son, Ueber einige Abkömmlinge des Tropins.

R. Grützner, Ueber Salze der phosphorigen Säure.

(Geschlossen den 29. XII. 1897.)

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

85. Beiträge zur Kenntnis des Helicins.

Von Th. van Waveren.

Das Helicin oder der Glukosalicylaldehyd:

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 \cdot OH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases} \qquad C^6H^4 \begin{cases} COH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases}$$

Salicin — Helicin

ist zuerst von Piria[1]) und später von H. Schiff[2]) durch Einwirkung von Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,160 auf Salicin dargestellt worden. Ich habe auf verschiedene Weise versucht, die bisher wenig bekannten halogensubstituierten Helicine zu gewinnen, um durch deren hydrolytische Spaltung glatter zu den halogensubstituierten Salicylaldehyden zu gelangen, als dies nach dem Verfahren von Visser[3]) möglich ist.

$$\text{Helicin: } 4\,C^{13}H^{16}O^7 + 3\,H^2O.$$

Ehe ich das Chlor-, Brom- und Jodsalicin der Einwirkung der Salpetersäure aussetzte, habe ich, um den Verlauf der Reaktion an sich kennen zu lernen, das Helicin selbst zunächst dargestellt. Zu diesem Zwecke brachte ich je 5 g Salicin mit 50 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,160, der nach Angabe von Schiff (l. c.) zwei Tropfen rauchender Salpetersäure zugesetzt waren, in einer Porzellanschale zusammen. Nach 2stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war alles Salicin in Lösung gegangen, nach weiterem Verlauf einer Stunde erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heissem Wasser resultierte das Helicin in weissen, nadelförmigen, bei 175° C. schmelzenden Krystallen. Die Analyse derselben lieferte Werte, die mit der Piria'schen Formel $4\,C^{13}H^{16}O^7 + 3\,H^2O$ im Einklang standen:

1. 0,2721 g Substanz verloren bei 100—113° C. 0,0129 g H^2O
2. 0,4603 g „ „ „ 100—113° C. 0,0211 g H^2O
3. 0,3524 g „ „ „ 100—113° C. 0,0162 g H^2O
4. 0,3103 g „ lieferten 0,5969 g CO^2 und 0,1678 g H^2O.

---

[1]) Annal. d. Chem. 56, 64.

[2]) Ibidem 159, 14.

[3]) Dieses Archiv 1897, 545.

Berechnet für:			Gefunden:			
	$4\,C^{13}H^{16}O^{7} + 3\,H^{2}O$		1.	2.	3.	4.
$H^{2}O$	4,54		4,73	4,58	4,62	—
C	52,43		—	—	—	52,46
H	5,88		—	—	—	6,00.

Versuche zur Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodhelicin aus Chlor-, Brom- und Jod-Salicin.

Die für diese Versuche erforderlichen halogensubstituierten Salicine waren aus Salicin nach den Angaben von Visser dargestellt. Zur Ueberführung derselben in Helicine wurden je 5 g Chlor-, Brom- und Jodsalicin mit 50 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,160, der einige Tropfen rauchender Salpetersäure zugesetzt waren, zusammengebracht. Die halogensubstituierten Salicine lösten sich, ähnlich wie das Salicin, zwar allmählich in der Salpetersäure auf, jedoch erfolgte beim Stehen der Lösung keine Ausscheidung von Krystallen, sondern von gallertartigen Massen. Dieselben wurden gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es resultierten auf diese Weise weisse, amorphe, bei 250° C. noch nicht schmelzende Massen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Da das Chlor- und Brom-Helicin nach Angabe von Piria (l. c.) in heissem Wasser löslich sind, so konnte es sich bei den erhaltenen Produkten wohl kaum um Helicine handeln. Die Analyse dieser Körper ergab folgendes:

I. 0,2029 der bei 100° getrockneten Chlorverbindung lieferten nach Carius 0,0927 g AgCl.

Berechnet für:			Gefunden:
	$C^{13}H^{15}ClO^{7}$	$C^{26}H^{32}Cl^{2}O^{14}$	
Cl	11,14	11,11	11,3.

II. 1. 0,2065 g der Bromverbindung lieferten nach Carius 0,1068 g AgBr
2. 0,2205 g „ „ „ 0,3476 g CO^{2} u. 0,0818 g $H^{2}O$
3. 0,2320 g „ „ „ 0,3618 g CO^{2} u. 0,0903 g $H^{2}O$

Berechnet für:			Gefunden:		
	$C^{13}H^{15}BrO^{7}$	$C^{26}H^{32}Br^{2}O^{14}$	1.	2.	3.
Br	22,0	21,90	21,90	—	—
C	42,86	42,85	—	42,99	42,54
H	4,12	4,31	—	4,12	4,32.

III. 0,4389 g der Jodverbindung lieferten 0,2528 g AgJ.

Berechnet für:			Gefunden:
	$C^{13}H^{15}JO^{7}$	$C^{26}H^{32}J^{2}O^{14}$	
J	30,97	30,90	31,10.

Die vorstehenden Analysen geben keinen Anhalt, ob die fraglichen Verbindungen als Helicine oder als Helicoidine anzusprechen sind. Es wurde daher versucht, durch hydrolytische Spaltung derselben einen Aufschluss über die chemische Natur dieser Körper zu gewinnen, da Helicin hierbei glatt in Salicylaldehyd und Traubenzucker, Helicoidin dagegen in Salicylaldehyd, Saligenin, bez. Saliretin, und Traubenzucker zerfällt. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass die fraglichen Produkte sich nur schwierig spalten liessen. Erst durch Kochen mit Schwefelsäure von 16 % wurde dieser Zweck erreicht. Hierbei resultierte, neben Glykose, Chlor-, Brom-, Jodsalicylaldehyd, die je durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht isoliert werden konnten. In dem Destillationsrückstande befand sich je eine harzartige, halogenhaltige Substanz, welche wohl als halogensubstituiertes Saliretin anzusprechen sein dürfte. Die bei dieser Spaltung gewonnenen halogensubstituierten Salicylaldehyde kennzeichneten sich, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, durch den Schmelzpunkt, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und durch die Analyse als die in vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Meta-Substitutionsprodukte:

Chlorsalicylaldehyd: $C^6H^3Cl\begin{cases}COH\\OH,\end{cases}$ Schmp. 99° C.,

Bromsalicylaldehyd: $C^6H^4Cl\begin{cases}COH\\OH.\end{cases}$ „ 104° C.,

Jodsalicylaldehyd: $C^6H^4J\begin{cases}COH\\OH,\end{cases}$ „ 102° C.

Berechnet für:	$C^7H^5ClO^2$		für: $C^7H^5BrO^2$		für: $C^7H^5JO^2$	
	Cl	22,68	Br	40,20	J	51,2
Gefunden	Cl	22,47	Br	39,90	J	50,93.

Nach diesen Beobachtungen, sowie nach dem Gesamtverhalten, welches die durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,160 spez. Gew. auf Chlor-, Brom- und Jodsalicin gebildeten Körper zeigen, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass dieselben als Dihalogensubstitutions-Produkte des Helicoidins: $C^{26}H^{32}X^2O^{14}$ (X = Cl, Br, J), anzusprechen sind.

Monobromhelicin: $C^{13}H^{15}BrO^7$.

Da es nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren nicht gelungen war, zu dem Chlor-, Brom- und Jodhelicin zu gelangen, unterbrach ich die Einwirkung der Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,160 auf das Chlor-, Brom- und Jodsalicin, sobald sich diese Verbindungen darin gelöst hatten. Ich verdünnte zu diesem Zwecke das Reaktionsprodukt mit Wasser, neutralisierte mit Ammoniak und dampfte alsdann diese Lösungen zur Krystallisation ein. Obschon die mit dem Chlor-,

Brom- und Jodsalicin angestellten Versuche unter gleichen Bedingungen zur Ausführung gelangten, gelang es sonderbarer Weise nur bei dem Bromsalicin glatt zu einem Bromhelicin zu gelangen. Chlor- und Jodsalicin lieferten dagegen Produkte, die sich als Gemische der gesuchten Helicine mit anderen Verbindungen kennzeichneten.

Das Bromhelicin resultierte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser in weissen, bei 160° C. schmelzenden Nadeln, die sich in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht auflösten. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

Bei 100° C. verlor der Körper nichts an Gewicht.

1. 0,1766 g lieferten nach Carius 0,0906 g AgBr
2. 0,1327 g „ „ „ 0,0681 g „
3. 0,1694 g „ 0,2658 g CO^2 u. 0,0652 g H^2O
4. 0,2205 g „ 0,3473 g „ „ 0,0804 g „

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$C^{13}H^{15}BrO^7$	1.	2.	3.	4.
Br	22,0	21,80	21,85	—	—
C	42,85	—	—	42,79	42,95
H	4,12	—	—	4,27	4,05.

Durch Kochen mit Schwefelsäure von 2,5 % liess sich dieses Bromhelicin leicht und glatt in Glykose und Meta-Bromsalicylaldehyd vom Schmp. 104° C. spalten.

Da von Piria (l. c.) durch direkte Einwirkung von Brom auf Helicin ein Monobromhelicin erhalten wurde, versuchte ich diese Verbindung, zum Vergleich mit der obigen, aus Bromsalicin gewonnenen, ebenfalls darzustellen. Als zweckmässigstes Verfahren ergab sich hierzu, nach verschiedenen Versuchen, das folgende:

Helicin wurde in Wasser fein suspendiert und dieser Mischung alsdann Bromdampf unter starkem Schütteln so lange zugefügt, bis die Gelbfärbung bestehen blieb. Es resultierte hierdurch eine kleisterartige Masse, welche nach dem Auswaschen in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure verblieb jedoch nur eine hornartige Masse, die keine Spur von Krystallbildung zeigte. Das gleiche Resultat ergab die Lösung in Alkohol und in Alkoholäther. Die getrocknete Substanz schmolz bei 170° C.

0,3318 g dieses Körpers lieferten nach Carius 0,1692 g AgBr.

	Berechnet für: $C^{13}H^{15}BrO^7$	Gefunden:
Br	22,0	21,69.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erlitt die fragliche Verbindung im wesentlichen eine Spaltung in Glykose und Meta-Brom-

salicylaldehyd vom Schmp. 104° C., jedoch resultierte gleichzeitig auch eine geringe Menge eines harzartigen Körpers.

Nach diesen Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Bromdampf auf Helicin ein Monobromhelicin gebildet wird, welches nach der Natur seiner Spaltungsprodukte identisch ist mit dem, welches aus Bromsalicin erhalten wurde. Es scheint jedoch diesem, durch direkte Bromierung des Helicins dargestellten Bromhelicin eine kleine Menge eines anderen Körpers, vielleicht eines Bromhelicoidins oder eines Polymerisationsproduktes, beigemengt zu sein, welcher die Krystallisationsfähigkeit und den Schmelzpunkt des hauptsächlichen Reaktionsproduktes beeinflusst.

Chlorhelicin: $C^{13}H^{15}ClO^{7}$.

Da es durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,160 auf Chlorsalicin nicht gelungen war, zu einem einheitlichen Chlorhelicin zu gelangen, wurde versucht, diese Verbindung durch Chlorierung von Helicin nach Angabe von Piria (l. c.) zu gewinnen.

Piria giebt über die Darstellung des Chlorhelicins folgendes an: „Dieses eigentümliche Produkt erhält man durch Schütteln eines Gemenges von Wasser und Helicin in einem mit Chlorgas angefüllten Gefässe. Das Gas wird hierbei mit grosser Begierde, unter Bildung von etwas Salzsäure, absorbiert. Man wiederholt diese Operationen, bis das Chlorgas nicht mehr absorbiert wird. Das Helicin bläht sich hierbei auf, so dass das Reaktionsprodukt eine durchsichtige, gallertartige Masse, unreines Chlorhelicin, darstellt. Um dasselbe rein zu erhalten, wird es aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei sich oft kleine Krystalle bilden, meist aber die ganze Flüssigkeit zu einer amorphen, gelatinösen, opalisierenden Masse erstarrt“.

Ich versuchte die Gewinnung des Chlorhelicins in der Weise, dass ich in eine bei 10° C. gesättigte Helicinlösung einen langsamen Chlorstrom einleitete und die gelbe Flüssigkeit alsdann bei Seite setzte. Hierbei erstarrte die Lösung allmählich zunächst zu einer Gallerte, die sich jedoch schliesslich in einen Krystallbrei verwandelte. Bei einem zweiten Versuche, bei dem die Einwirkung des Chlors bei 0° stattfand, resultierte direkt ein Krystallbrei. Die auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Krystalle wurden abgesogen und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Auch beim Erkalten dieser Lösungen entstand zunächst eine gallertartige Masse, die sich jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit in ein krystallinisches Produkt verwandelte.

Das Chlorhelicin bildet weisse, nadelförmige, bei 166° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,123 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 100° 0,0036 g an Gewicht = 2,92 %: die Formel $2\,C^{13}H^{15}ClO^7 + H^2O$ verlangt 2,74 % H^2O.

0,1194 g der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben 0,0542 g AgCl.

Berechnet für $C^{13}H^{15}ClO^7$		Gefunden
Cl	11,14	11,23.

Durch einstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von 3 % wurde dieses Chlorhelicin glatt in Glykose und Meta-Chlorsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 99° C. zerlegt.

Jodhelicin. Die Darstellung eines einheitlichen Jodhelicins gelang durch Einwirkung von Chlorjod auf wässerige Helicinlösung ebensowenig, wie durch Einwirkung von Salpetersäure von 1.160 spez. Gew. auf Jodsalicin.

Die gewonnenen Chlor- und Bromhelicine lieferten, wie erwähnt, bei der hydrolytischen Spaltung Glykose und Meta-Chlorsalicylaldehyd, bezw. Meta-Bromsalicylaldehyd, ihre Konstitution dürfte daher durch folgende Formel (X = Cl, Br) zum Ausdruck kommen:

C·COH

HC ⁄⁄ \ C·O·$C^6H^{11}O^5$

XC \\ ⁄⁄ CH

CH.

---

86. Ueber die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure (Meta-).

Von Th. van Waveren.

In den vorstehenden Abhandlungen ist gezeigt worden, dass die Chlor-, Brom- und Jodsalicylsäure der Metareihe durch Oxydation der entsprechenden halogensubstituierten Salicine mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie aus den entsprechenden halogensubstituierten Salicylaldehyden durch Ueberführung derselben in Oxime, bezw. in Nitrile erhalten werden können. Die nach diesen Darstellungsmethoden erzielten Ausbeuten sind jedoch keine besonders guten. Es schien daher von Interesse zu sein, ein Verfahren zu finden, welches diese Säuren glatt und in einheitlicher Form liefert. Dieser Zweck wurde erreicht unter Benutzung der entsprechenden Zuckersalicylsäuren.

deren einfachster Vertreter von Tiemann und Reimer[1]) durch vorsichtige Oxydation des Salicins mit Kaliumpermanganat erhalten und durch Kochen mit Salzsäure in Glykose und Salicylsäure gespalten wurde.

$$\text{Monochlorsalicylsäure: } C^6H^3Cl \begin{cases} CO\,OH \\ OH. \end{cases}$$

Zur Gewinnung einer Zucker-Chlorsalicylsäure wurde Chlorsalicinlösung (1 : 50) mit einer im Sinne nachstehender Gleichung berechneten Menge Kaliumpermanganat (1 : 100 gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht:

$$3\left[C^6H^3Cl \begin{cases} CH^2 \cdot OH \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases} + 2H^2O\right] + 2K^2Mn^2O^8 = 3\left[C^6H^3Cl \begin{cases} CO \cdot OK \\ O \cdot C^6H^{11}O^5 \end{cases}\right] + KH^3Mn^4O^{10} + 3H^2O$$

Chlorsalicin — Zucker-Chlorsalicylsaures Kalium.

Nach zweistündigem Stehen war die Oxydation beendet, so dass die Flüssigkeit filtriert und bei mässiger Wärme verdunstet werden konnte. Es resultierte jedoch hierbei, auch als die Verdunstung im Vakuum vorgenommen wurde, nur eine firnisartige Masse.

Zur Isolierung der freien Zucker-Chlorsalicylsäure führte ich obiges Kaliumsalz durch Fällung mit Bleiacetatlösung in das entsprechende Bleisalz über und zerlegte dies, nach sorgfältigem Auswaschen, durch Schwefelwasserstoff. Die auf diese Weise erhaltene farblose Lösung wurde alsdann zunächst bei mässiger Wärme, schliesslich im Vakuum verdunstet. Hierbei schieden sich jedoch nur vereinzelte Krystalle aus, welche sich durch den Schmelzpunkt: 172° C., und durch das Verhalten gegen Eisenchlorid als Chlorsalicylsäure kennzeichneten. Die Hauptmenge der Lösung trocknete zu einer amorphen, durchscheinenden Masse ein. Versuche, diese Masse, welche im wesentlichen jedenfalls aus Zucker-Chlorsalicylsäure bestand, in eine analysierbare Form zu bringen, ergaben nur ein negatives Resultat. Dass in jener Masse jedoch thatsächlich die Zucker-Chlorsalicylsäure vorlag, ging aus dem Umstande hervor, dass die Lösung derselben durch Kochen mit starker Salzsäure glatt Glykose und Monochlorsalicylsäure lieferte.

Die auf diese Weise erhaltene Monochlorsalicylsäure bildete weisse, nadelförmige, bei 172° C. schmelzende Krystalle, deren Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wurde.

0,1257 g dieser Säure gaben nach Carius 0,1039 g AgCl.

	Berechnet für: $C^7H^5ClO^3$	Gefunden:
Cl	20,58	20,44.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1875, 517.

Diese Chlorsalicylsäure ist mit der Meta-Chlorsalicylsäure identisch, deren Schmelzpunkt nach Hübner und Brencken bei 172,5° C., nach Varnholt bei 168° C., nach Visser bei 167° C. liegt.

Monobromsalicylsäure: $C^6H^3Br \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Diese Säure wurde in analoger Weise dargestellt, wie die Chlorsalicylsäure. Auch hier konnte die als Ausgangsmaterial dienende Zucker-Bromsalicylsäure nicht in analysierbarer Form erhalten werden.

Diese Bromsalicylsäure resultierte in weissen, nadelförmigen, bei 165° C. schmelzenden Krystallen, deren Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wurde.

0,1873 g dieser Säure lieferten nach Carius 0,1631 g AgBr.

Berechnet für: $C^7H^5BrO^3$		Gefunden:
Br	36,86	37,06.

Diese Säure ist dem Schmelzpunkt nach identisch mit der Meta-Bromsalicylsäure (vgl. vorstehende Abhandlungen).

Monojodsalicylsäure: $C^6H^3J \begin{cases} CO \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Die durch Kochen der nicht krystallisierbaren Zucker-Jodsalicylsäure mit Salzsäure gebildete Jodsalicylsäure bildete, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Vissers (s. vorstehende Abhandlung) weisse, bei 196° C. schmelzende Nadeln.

0,2272 g dieser Säuren ergaben nach Carius 0,2027 g AgJ.

Berechnet für: $C^7H^5JO^3$		Gefunden:
J	48,10	48,19.

Zur Identifizierung dieser Jodsalicylsäure als Metaverbindung wurden sowohl mehrere Salze derselben, als auch die entsprechende Oxysäure dargestellt.

Jodsalicylsaures Baryum: $(C^7H^4JO^3)^2Ba + 4H^2O$, resultierte beim freiwilligen Verdunsten der mit Barytwasser neutralisierten Säure in schwach gelb gefärbten, zu Rosetten gruppierten Krystallen.

0,1768 g dieses Salzes verloren bei 100° 0,0172 g an Gewicht.

Berechnet für: $(C^7H^4JO^3)^2Ba + 4H^2O$		Gefunden:
H^2O	9,79	9,73.

0,1493 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0526 g $BaSO^4$.

Berechnet für: $(C^7H^4JO^3)^2Ba$		Gefunden:
Ba	20,66	20,71.

Diese Daten stehen im Einklange mit den Beobachtungen, welche Visser und A. K. Miller (l. c.) bei dem Baryumsalz der Meta-Jodsalicylsäure machten.

Jodsalicylsaures Natrium: $C^7H^4JO^3Na$, bildet kleine, gelbliche, krystallwasserfreie Blättchen.

0,2193 g dieses Salzes lieferten 0,0528 g Na^2SO^4.

Berechnet für:	$C^7H^4JO^3Na$	Gefunden:
Na	8,04	7,79.

Jodsalicylsaures Kalium: $C^7H^4JO^3K$, konnte nur in wasserfreien, leicht löslichen Krystallen erhalten werden, wogegen Lichti[1]) 3 Mol. Krystallwasser konstatierte.

0,2222 g dieses Salzes lieferten 0,0632 g K^2SO^4.

Berechnet für:	$C^7H^4JO^3K$	Gefunden:
K	12,91	12,75.

Jodsalicylsaures Silber: $C^7H^4JO^3Ag$, schied sich als gelblicher Niederschlag aus, beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisierten Jodsalicylsäure mit Silbernitrat.

0,2276 g lieferten 0,1444 g AgJ.

Berechnet für:	$C^7H^4JO^3Ag$	Gefunden:
Ag	29,10	29,16
J	34,22	34,29.

Oxysalicylsäure: $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CO\cdot OH\\(OH)^2\end{array}\right.$. Die Eigenschaften obiger jodsalicylsauren Salze weisen schon mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass die hierzu verwendete Säure vom Schmp. 196° C. als Metajodsalicylsäure ($CO\cdot OH : OH : J = 1 : 2 : 5$) anzusprechen ist. Zur weiteren Identifizierung damit, wurde dieselbe in eine Oxysäure und letztere noch in das entsprechende Phenol verwandelt.

Zur Darstellung der Oxysalicylsäure wurde die Jodsalicylsäure mit Kalilauge von 50% in einem Silbertiegel so lange erhitzt, bez. geschmolzen, bis eine Probe in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure keine Jodsalicylsäure mehr ausschied. Die Schmelze wurde hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Um die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende krystallinische Masse zu reinigen, wurde die wässerige Lösung derselben mit etwas Bleiacetat versetzt und alsdann durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das farblose Filtrat lieferte beim Verdunsten Krystalle, die

---

[1]) Annal. d. Chem. Suppl. VII, 137.

durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, in chemischer Reinheit erhalten wurden.

Die auf diese Weise gewonnene Oxysalicylsäure bildete farblose, bei 199° C., im Einklang mit den Angaben Miller's, schmelzende Krystalle, deren Lösung durch Eisenchlorid blau und auf weiteren Zusatz von etwas Natriumbikarbonatlösung rot gefärbt wurde. Bleiacetat rief keine Fällung hervor.

Hydrochinon: $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix} \right.$ Zur Ueberführung obiger Oxysalicylsäure in das entsprechende Phenol, wurde dieselbe mit Bimssteinpulver gemischt und das Gemisch der Sublimation unterworfen. Hierbei resultierten farblose Nadeln, die übereinstimmend mit dem Hydrochinon bei 169° C. schmolzen. Auch in dem Verhalten gegen Eisenchlorid kennzeichnete sich das Sublimat weiter als reines Hydrochinon.

Durch die Ueberführung der fraglichen Jodsalicylsäure in Oxysalicylsäure vom Schmp. 199° C., bez. in Hydrochinon ist der Beweis geliefert, dass dieselbe als Meta-Verbindung:

```
        C·CO·OH
       /       \
   HC            C·OH
   |             ||
   JC            CH
       \\      /
         CH
```

anzusprechen ist. Damit ist zugleich auch bewiesen, dass in dem Jodsalicin und seinen Derivaten, dem Jodsaligenin und dem Jodsalicylaldehyd, das Jodatom in der Metastellung vorhanden ist.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

87. Ueber die Sinapinsäure.

2. Mitteilung.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 20. X. 1897.)

In meiner ersten Mitteilung[1]) über die Sinapinsäure habe ich die Konstitution derselben so weit klar gelegt, dass zwischen zwei Formeln die Wahl blieb, nämlich

---

[1]) Dieses Archiv 1897, 102—114.

I.

OH

C

CH_3OC $COCH_3$

HC CH

C

CH:CH·COOH

und

II.

OCH_3

C

CH_3OC COH

HC CH

C

CH:CH·COOH.

Meine damaligen Versuche, zwischen diesen beiden Formeln die Entscheidung zu treffen, waren missglückt. Dieselbe konnte in der Weise herbeigeführt werden, dass die Sinapinsäure selbst bei der Oxydation eine Dimethylgallussäure lieferte, welche mit der Syringasäure G. Körners zu vergleichen gewesen wäre, oder aber, dass die Aethylsinapinsäure dargestellt, zu Aethyldimethylgallussäure oxydiert und mit der noch darzustellenden Aethylsyringasäure in Parallele gestellt wurde. Die direkte Oxydation führte wegen der freien Hydroxylgruppe nicht zum Ziel, und auch der zweite Weg brachte nicht die Lösung der Frage, da die Darstellung von Aethylsinapinsäure nicht gelang. Meine damals ausgesprochene Hoffnung, dass ich auf letztere Weise die Frage würde lösen können, sobald mir wieder grössere Mengen der Säure zur Verfügung stehen würden, hat sich nicht erfüllt. Wenn ich auch Grund zur Annahme habe, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf basisch-sinapinsaures Natrium etwas Aethylsinapinsäureäthylester entsteht, so war doch die Ausbeute auch bei erneuten Versuchen eine so geringe, dass ein erfolgreiches Weiterarbeiten auf diesem Wege nicht zu erwarten stand. Da es sich jedoch nur darum handeln konnte, das Wasserstoffatom des Hydroxyls durch irgend ein Radikal, mit Ausnahme des Methyls, zu ersetzen und die so erhaltene Verbindung zu oxydieren, schien es angebracht, die Acetylsinapinsäure, deren Darstellung keinerlei Schwierigkeiten bietet, den weiteren Versuchen zu Grunde zu legen. Dieser Weg bot noch den weiteren Vorteil, dass die eventuell erhaltene Acetyldimethylgallussäure voraussichtlich leicht zur entsprechenden Dimethylgallussäure verseift werden konnte.

Oxydation der Acetylsinapinsäure.

Nachdem ich mich durch einige Vorversuche über die zu wählende Methode orientiert hatte, wurden 5 g Acetylsinapinsäure fein zerrieben, mit etwa 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach und nach mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Das Verschwinden der Rotfärbung und das Auftreten einer flockigen

Materie an der Oberfläche sprach für den gewünschten Verlauf der Oxydation. Als nach Zusatz der gesamten Menge Kaliumpermanganats die Rotfärbung sich länger beständig erwies, wurde reichlich Alkohol zugegeben, um einer sekundären Wirkung des Kaliumpermanganats vorzubeugen. Nachdem die überstehende Flüssigkeit klar und farblos geworden war, wurde die Lösung von dem Manganschlamm abgesogen, bei mässiger Wärme eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Essigäther ausgeschüttelt, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Essigäthers hinterblieb eine schwach gelbliche Masse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 167° hatte. In ihrem Aeusseren glich sie vollständig der von mir dargestellten Acetylsyringasäure, der Schmelzpunkt differierte jedoch nicht unerheblich, indem notorisch echte Acetylsyringasäure bei 181—183° schmolz.

Die Acetylsyringasäure wurde in der üblichen Weise durch Kochen von Syringasäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten, während die Syringasäure selbst nach dem von G. Körner[1]) angegebenen Verfahren aus Syringin, welches mir durch die Liberalität des Herrn Geheimrat Schmidt zur Verfügung stand, dargestellt wurde. Die Acetylsyringasäure wurde aus verdünntem Alkohol in glänzenden, derben Krystallen erhalten. Wiederholtes Umkrystallisieren der oxydierten Acetylsinapinsäure vermochte nicht den Schmelzpunkt derselben wesentlich zu erhöhen; da derselbe aber nicht scharf war, so lag die Annahme nahe, dass der niedrige Schmelzpunkt durch eine schwer zu entfernende Beimengung bedingt sein könne. Da die Syringasäure selbst sich durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet, habe ich die durch Oxydation der Acetylsinapinsäure erhaltene Säure mit Baryumhydroxyd verseift.

Abspaltung des Acetyls und Vergleich der dabei erhaltenen Säure mit der Syringasäure.

Die Verseifung des Oxydationsproduktes gelang leicht durch Kochen mit Barytwasser. Der dabei entstehende Niederschlag (von basisch-dimethylgallussaurem Baryum) wurde durch Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gebracht und der Lösung die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisiert und so in langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt wurde genau über-

[1]) Gaz. chim. ital. XVIII, 209—219.

einstimmend mit der Syringasäure bei 202° gefunden. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zur Formel $C_9H_{10}O_5$.

0,2413 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4812 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

0,1764 g verbrauchten 8,9 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge zur Neutralisation.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_5$:
C	54,39	54,54
H	5,13	5,05
Mol.-Gew.	197,7	198.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die vorliegende Säure eine Dimethylgallussäure war; der Schmelzpunkt 202° wies weiter darauf hin, dass sie mit der einzigen bekannten Dimethylgallussäure, der Syringasäure, identisch sei. Zum weiteren Nachweis dessen wurden die beiden Säuren neben einander auf ihr qualitatives Verhalten geprüft und Verbindungen von ihnen dargestellt, die stets vollkommen identisch mit einander waren, so dass ich hier nur die Reaktionen einer Säure anzuführen für nötig erachte:

Eisenchlorid verursacht in wässriger und verdünnt alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung.

Alkoholische Zinkacetatlösung bewirkt einen weissen, äusserst feinen, amorphen Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Chlorammonium, leicht löslich in Ammoniak ist. Zur Analyse ist das Salz nicht geeignet, da es auf dem Filter zu einer gummiartigen Masse zusammentrocknet und schwer von demselben loszulösen ist.

Alkoholische Kupferacetatlösung fällt ein feines, amorphes, rotbraunes Salz, welches in Essigsäure löslich ist, unlöslich in Alkohol und Wasser. Allem Anschein nach ist dieses Salz eine Cupro-Verbindung. Zur Analyse ist es ebenfalls nicht recht geeignet, da sich in der zum Absetzen nötigen Zeit stets etwas Kupferacetat mit abscheidet.

G. Körner hat von der Syringasäure als charakteristische Verbindung das Baryumsalz und den Methylester dargestellt. Auch diese wurden meinerseits zum Vergleich herangezogen.

Den Methylester erhält man in nicht sehr befriedigender Ausbeute durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säuren in Methylalkohol. Nach dem vorsichtigen Eindunsten und Verdünnen mit Wasser entzieht man denselben der Lösung durch Ausschütteln mit Aether. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in farblosen, leicht zerreiblichen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 83,5°. Im lufttrockenen Zustande enthält der Ester nach Körners Angaben noch ein Mol. Krystallwasser, welches bereits über Schwefelsäure abgegeben wird. Wegen Mangels an Material konnten von meiner Seite keine Analysen ausgeführt werden. Das Verhalten über Schwefelsäure sprach aber durchaus für seine Angaben.

Das Baryumsalz.

Unerwarteten Schwierigkeiten begegnete ich anfangs bei der Darstellung des neutralen Baryumsalzes. Nach G. Körner krystallisiert dasselbe in dem Ferrocyankalium ähnlichen, quadratischen Tafeln, welche drei Moleküle Wasser enthalten. Ueber das bei der Darstellung verfolgte Verfahren macht Körner keine Mitteilung; ebenso wenig, woraus er das Salz krystallisiert hat. Ich verfuhr nun derartig, dass ich die Dimethylgallussäure in heissem Wasser löste und mit überschüssigem Baryumkarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmte. Die filtrierte Lösung wurde dann entweder über Schwefelsäure oder an der Luft verdunstet, ohne dass jedoch die von Körner beschriebenen Krystalle erhalten worden wären. Nicht besseren Erfolg hatte ich beim Versuch, das Salz aus verdünntem Alkohol zu krystallisieren. Stets, und zwar gleichgiltig, ob die notorisch echte Syringasäure oder die aus Sinapinsäure gewonnene zur Verwendung kam, schied sich das Baryumsalz als undeutlich krystallinische Masse erst beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels aus, und zwar anscheinend wasserfrei. Späterhin stellte sich heraus, dass die charakteristischen, quadratischen Tafeln entstehen können. Beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten Lösung wurden dieselben in schöner Ausbildung erhalten. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel: $(C_9H_9O_5)_2Ba + 3\,H_2O$.

0,2642 g verloren bei 100° 0,0246 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_9O_5)_2Ba + 3\,H_2O$:
H_2O	9,31	9,23.

Das anfänglich abweichende Verhalten glaube ich darauf zurückführen zu müssen, dass unter den obwaltenden Versuchsbedingungen übersättigte Lösungen erzielt wurden, welche nicht das mit 3 Mol. krystallisierende, sondern wasserfreies Salz in Lösung hielten. Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass bei einer weiteren Analyse des Baryumsalzes, bei welcher ausser den gut ausgebildeten Tafeln auch die am Rande zunächst ausgeschiedenen Krusten mit verwendet wurden, nicht unerheblich zu wenig Krystallwasser gefunden wurde, obwohl das krystallisierte Salz sonst nicht zum Verwittern neigt.

Aus allen beobachteten Thatsachen ergiebt sich mit Sicherheit, dass die beiden Säuren mit einander identisch sind und dass demgemäss bei der Sinapinsäure die Stellung der Methoxylgruppen zu der Hydroxylgruppe dieselbe sein muss wie bei der Syringasäure, d. h. eine symmetrische, wonach die Hydroxylgruppe zur Seitenkette die Parastellung einnehmen muss. Von Körner ist der Nachweis dafür für die

Syringasäure[1]) in der Weise geführt worden, dass die Methylsyringasäure in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (p. sp. 1.25) oxydiert wurde, wobei ein Gemisch von Dioxychinondimethyläther und Nitrotrimethylpyrogallol entstand; fernerhin dadurch, dass der beim Erhitzen des syringasauren Baryums entstehende Pyrogalloldimethyläther beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Cedriret lieferte. Die erste Methode des Nachweises besitzt keine Beweiskraft, da auch bei anderer Anordnung der Methoxylgruppen zur Hydroxylgruppe durch Methylierung dieselbe Methylsyringasäure resp. Trimethylgallussäure entstehen und folglich bei dem Behandeln mit Salpetersäure dieselben Verbindungen sich bilden müssen. Auch die Ueberführung in Cedriret kann ich nicht für unbedingt beweisend für die Parastellung des Hydroxyls zum Carboxyl ansehen. Das Cedriret besitzt nach den Untersuchungen von Liebermann und Hofmann[2]) die Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} \quad\quad (OCH_3)_2 \\ C_6H_2O \\ \;| \quad\quad | \\ C_6H_2O \\ \quad\quad (OCH_3)_2, \end{array}$$

wodurch die symmetrische Anordnung der Methoxylgruppen zum Hydroxyl wohl wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen ist. Auf eine eingehende Erörterung der Gründe für meine Ansicht glaube ich hier nicht eingehen zu dürfen. Ich muss mich damit begnügen, für die Sinapinsäure den Nachweis der Parastellung von Hydroxyl zu CH : CH · COOH zu erbringen, was zweifellos durch direkte Ueberführung der Sinapinsäure in den Dioxychinondimethyläther geschieht.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Sinapinsäure.

Anfänglich habe ich die Ueberführung der Sinapinsäure in obiges Chinon durch Einwirkung von Salpetersäure versucht. Die durch oxydierende Agentien, speziell durch Salpetersäure vorübergehend hervorgerufene blutrote Färbung der Sinapinsäure gab zur Vermutung Anlass, dass dabei das ebenfalls bereits von Hofmann bemerkte Zwischenprodukt, das dem Chinon entsprechende Chinhydron entstehen dürfte. Da aber unter den gewählten Bedingungen hauptsächlich Nitroverbindungen entstehen (Schmp. 132—133°), habe ich mich der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zugewandt.

2 g Sinapinsäure wurden mit etwas überschüssigem Kaliumdichromat gemischt und nach Zugabe von ca. 100 ccm Wasser mit

---

1) Ber. 22, Ref. 108.

2) Ber. 11, 335.

verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Oxydationsprodukt der Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform-Aether entzogen. Nach dem Verdunsten desselben verblieb eine gelb gefärbte Masse, die stark nach Vanillin roch. In Eisessig löste sie sich leicht und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel gelang es unschwer, den gelben Körper von dem gleichzeitig gebildeten rotgefärbten, dem Chinhydron, und dem vanillinartig riechenden, vermutlich dem Syringaaldehyd, welche beide durch ungenügende Oxydation entstanden waren, zu trennen.

Der aus Eisessig erhaltene Körper erwies sich in seinen äusseren Eigenschaften und im Schmelzpunkt als der von Hofmann zuerst beschriebene Dioxychinondimethyläther: Prachtvolle, stark glänzende, derbe, goldgelbe Prismen, vom Schmelzpunkt 249° (Hofmann 250°), welche unzersetzt sublimierbar sind. Mit konz. Schwefelsäure gaben dieselben die von Hofmann beschriebene, schön karmoisinrote Färbung, so dass an der Identität beider Körper kein Zweifel sein kann. Eine Elementaranalyse bestätigte die Formel $C_8H_8O_4$:

0,2144 g lieferten 0,0943 g H_2O und 0,4502 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8O_4$:
C 57,27	57,14
H 4,88	4,76.

Beweisend für die Chinonnatur des erhaltenen Körpers ist das Verhalten gegen schweflige Säure. Beim gelinden Erwärmen damit wird die Lösung vollständig farblos. Aether entzieht dieser Lösung das bei 158° schmelzende Hydrochinon (Hofmann fand 160°), welches aber beim Stehen an der Luft in wässriger Lösung leicht wieder in das Chinon übergeht. Diese leichte Ueberführbarkeit in das Hydrochinon und die Rückbildung des Chinons aus letzterem ist bereits von Hofmann als charakteristisch hervorgehoben worden; sie spricht in der That beredt für die Chinonnatur des Körpers $C_8H_8O_4$.

Damit ist aber auch der exakte Beweis für die Parastellung des Hydroxyls zur karboxylhaltigen Seitenkette erbracht; denn nur die Parastellung erklärt die Bildung eines echten Para-Chinons und weiterhin ist damit auch die Stellung der Methoxylgruppen sicher erwiesen; denn da Methoxyle und Hydroxyl zusammen zur karboxylhaltigen Seitenkette die Stellung (3 : 4 : 5) : 1, wie bereits früher nachgewiesen wurde, besitzen, 4 aber für Hydroxyl verbraucht ist, bleibt 3 und 5 nur für die beiden Methoxyle übrig. Der Sinapinsäure muss also die Formel

OH (4)
C
(5) CH_3OC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
CH : CH·COOH (1)

zukommen und die analoge Struktur auch der Syringasäure zuerkannt werden.

Zieht man nun zum Schluss in Betracht, dass die Syringasäure nicht als solche in der Natur vorkommt, sondern durch Oxydation aus dem Syringin, dem Glykosid aus Syringa vulgaris, entsteht, letzteres sich aber von dem aromatischen Alkohol Syringenin durch Ersatz von Wasserstoff in dem paraständigen Hydroxyl durch das Radikal des Traubenzuckers ableitet, so folgt daraus die interessante Thatsache, dass die Sinapinsäure die dem Syringenin entsprechende Säure ist:

(4)
OH
C
(5) CH_3OC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
CH : CH·CH_2OH (1)
Syringenin

(4)
OH
C
(5) CH_3OC — $COCH_3$ (3)
HC — CH
C
CH : CH·COOH (1)
Sinapinsäure.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

88. Ueber den Ursprung des Allylsenföls aus der Wurzel von *Cochlearia Armoracia.*

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 20. Oktober 1897.)

Meine eingehenden Untersuchungen über die Glykoside des schwarzen und des weissen Senfsamens, die zur Aufstellung von Konstitutionsformeln für diese interessanten Körper führten, sind in dem ersten und zweiten Heft des Archivs der Pharmazie dieses Jahr-

gangs niedergelegt. Danach musste mir daran gelegen sein, abgesehen von dem weiteren Verfolg des Studiums obiger Glykoside, auch in anderen Pflanzen, welche Senföle liefern, nach dem Ursprung derselben zu fahnden. In Nachfolgendem sei über die in diesem Sinne angestellten Forschungen an der Wurzel von *Cochlearia Armoracia,* dem Meerrettig, berichtet.

Von dem aus *Cochlearia Armoracia* sich entwickelnden Senföle ist durch die Arbeiten von Hubatka[1]) erwiesen, dass dasselbe Allylisosulfocyanat ist. Der Nachweis ist seitens dieses Forschers durch Ueberführung in Thiosinamin erfolgt, welches durch qualitatives Verhalten und Elementaranalyse mit dem aus dem schwarzen Senfsamen entwickelten Senföl resp. Thiosinamin identifiziert ist. Dass auch in dem Meerrettig das Senföl nicht a priori existiert, sondern erst aus einem Glykosid durch Einwirkung von Fermenten und unter Mitwirkung von Wasser entstehen dürfte, dafür spricht ausser theoretischen Gründen auch der Umstand, dass der Senfölgeruch beim Zerreiben der Wurzeln ein zunehmend stärkerer wird. Die Thatsache, dass das Senföl als Allylsenföl erkannt ist, kann jedoch andererseits nicht unbedingt zu dem Schlusse berechtigen, dass sich selbiges aus Sinigrin oder myronsaurem Kalium analog der Senfölbildung aus schwarzem Senf entwickeln müsste, wenn ein derartiger Schluss auch naheliegend ist und viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Andererseits erweckt die Bezeichnung Meerrettig die Vermutung, dass es sich in demselben vielleicht um das dem Sinigrin entsprechende Natriumsalz handeln könnte.[2]) Die ersten Versuche zur Isolierung des vermuteten Glykosids

---

[1]) Annalen 47, 153—157.

[2]) Da sich für Meer-Rettig auch die Schreibweise Mähr-Rettig findet, könnte man im Zweifel sein, ob *Cochlearia Armoracia* überhaupt eine halophyte Pflanze sei. Ich habe mich deswegen an Herrn Prof. F. G. Kohl mit der Bitte um Auskunft darüber gewandt, die mir in dankenswertester Weise, wie folgt, erteilt wurde:

„Die *Cochlearia Armoracĭa* ist eine Pflanze des gemässigten Europas, namentlich des Ostens. Sie ist von Finnland bis nach Astrachan und der Wüste am Kuma verbreitet. Grisebach führt sie auch für mehrere Lokalitäten der europäischen Türkei auf z. B. in der Nähe von Enos, wo sie am Meeresstrande häufig ist. Je mehr man sich dem Westen Europas nähert, um so weniger scheinen die Autoren von Floren über die einheimische Eigenschaft sicher zu sein, um so zerstreuter und verdächtiger werden die Standorte. In Norwegen ist die Art seltener als in Schweden, auf den britischen Inseln mehr als in Holland, wo man keinen fremden Ursprung mutmasst.“

Die Namen der Art bestätigen einen ursprünglichen Wohnsitz eher im Osten als im Westen Europas; so findet sich der russische Name Chren

sind von Dr. Schneegans[1]) angestellt worden, jedoch ohne Erfolg. Dieser Forscher experimentierte mit frischen Wurzeln; der grosse Wassergehalt derselben verursachte wegen der gleichzeitigen Gegenwart des hydrolysierenden Fermentes unter allen Versuchsbedingungen den Zerfall des Moleküls. Durch diese Misserfolge Schneegans' belehrt, habe ich nicht die frischen Wurzeln zum Ausgangsmaterial gemacht, sondern getrocknete und bin dabei zum Ziele gekommen.

Starke Meerrettigwurzeln wurden der Länge nach gespalten und bei mässiger Wärme getrocknet, bis sie sich pulverisieren liessen. Das grobe Pulver wurde sodann, entsprechend der Sinigrindarstellung aus schwarzem Senfsamen, zunächst zweimal mit kochendem Alkohol extrahiert, darauf bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser. Die alkoholischen Auszüge wurden, da das Sinigrin in heissem Alkohol ziemlich löslich ist, eingedampft, um ebenfalls auf das Glykosid verarbeitet zu werden. Nach der Konzentration auf etwa die Hälfte schieden sich bereits in der Wärme an den Gefässwandungen fast farblose, gut ausgebildete Krystalle aus, die sich beim weiteren Eindampfen noch vermehrten. Dieselben schmeckten stark süss und bestanden ihrer Krystallform nach aus Rohrzucker. Als solcher wurden sie durch die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens identifiziert. Eine 8,64%ige Lösung lenkte im 200 mm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl

---

in allen slavischen Sprachen wieder (in Wien ist er trotz Einführung der deutschen Sprache geblieben!) (Ebenso in Schlesien. D. Verf.)

Die in Deutschland gebräuchliche Bezeichnung „Meerrettig" und in Holland „Meerradys", woraus der Dialekt der französischen Schweiz das Wort méridi oder mérédi abgeleitet hat, hat nichts so ursprüngliches wie das Wort Chren. Sicher entstand sie daher, dass die Art in der Nähe des Meeres gedeiht, eine Eigenschaft, welche sie mit sehr vielen Cruciferen teilt. Der Meerrettig ist ausgesprochen halophyt und kommt im östlichen Russland mit seinen vielen salzigen Terrains spontan vor.

Allerlei philologische Konjekturen lassen vermuten, dass der Meerrettig seit etwa 1000 Jahren durch die Kultur von Osten nach Westen fortgepflanzt und naturalisiert wurde.

ἀρμωρέα bei Theophrast, was einerlei mit armoracia, ἀρμορακία, dem alten Namen für Cochlearia armoracia, abgeleitet von Armorica, dem keltischen Namen für Nieder-Bretagne (zusammengesetzt aus ar nahe, more oder mare, Meer und rich Gegend), wo die Pflanze häufig am Meere verwildert wächst, worauf sich auch der deutsche Name Meerrettig, Marredik, niedersächsisch Marreik bezieht. Rettig, althochdeutsch ratich vom lateinischen radix.

„Mehr vereinzelt und wohl unwahrscheinlich ist folgende Ableitung: Mar althochdeutsch marha, merha, engl. mare = Pferd, Mähre; also Pferderettig, horseraddish der Engländer, noch jetzt gebräuchlich."

[1]) Privatmitteilung.

um $11^0 53'$ nach rechts ab. Daraus berechnet sich (d = 1,034) $[\alpha]_D = + 66{,}51^0$, während für diese Konzentration nach der Tollens'schen Formel $+ 66{,}486^0$ für Rohrzucker berechnet sind. Der Gehalt an Rohrzucker in dem Meerrettig ist ein so reichlicher, dass derselbe mit in erster Linie unter den zuckerführenden Pflanzen genannt zu werden verdient.

Der wässerige Auszug, welcher wegen seines stark bitteren Geschmackes die Hauptmenge des Glykosids zu enthalten schien, wurde nach dem Eindampfen (unter Zusatz von etwas Baryumkarbonat zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure) auf ein kleines Volum mehrfach mit Alkohol ausgekocht, und diese Auskochungen nach dem Einengen bis zum Sirup zur Krystallisation hingestellt. Da auch nach Monaten eine Abscheidung des Glykosides nicht stattfand, wurde das Extrakt der Dialyse unterworfen, wobei das Glykosid als krystalloider Körper in die ersten Anteile übergehen musste. Aber auch diese Lösungen konnten nach dem Einengen nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Wenn es mir sonach nicht gelungen ist, Sinigrin oder ein ähnliches Glykosid in dem Meerrettig direkt nachzuweisen, bin ich doch in der Lage, genügend sichere Schlüsse auf die Gegenwart von Sinigrin aus folgenden Thatsachen zu folgern:

Das in der angegebenen Weise nach Möglichkeit gereinigte Extrakt gab, nach dem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Silbernitrat unter Annahme saurer Reaktion einen sich allmählich verstärkenden Niederschlag, der vermutlich aus Senfölsilbersulfat[1]) bestand, zur Analyse selbst aber nicht geeignet erschien. Das Senfölsilbersulfat ist aber leicht in Ammoniakflüssigkeit löslich, verbindet sich mit zwei Molekülen Ammoniak und scheidet sich alsdann in gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen aus. Diese Verbindung musste geeignet sein, um mittelst ihrer den entstandenen braun gefärbten Niederschlag zu charakterisieren. Auch dieser löste sich in Ammoniakflüssigkeit leicht zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit auf. Nach dem Filtrieren schieden sich im Vakuum vollständig farblose, gut ausgebildete Krystalle aus, die in ihrem Aeusseren der aus Sinigrin in analoger Weise dargestellten Verbindung vollständig glichen. Die Verbindung ($C_4H_5NAg_2S_2O_4 + 2NH_3$) krystallisiert in sechsseitigen Prismen, die bisweilen zu der beim Xanthin beobachteten Wetzsteinform verkürzt und abgerundet sind.

Die Analyse ergab fernerhin die Identität der aus dem Meerrettig erhaltenen Silber-Ammoniakverbindung mit ($C_4H_5NAg_2S_2O_4 + 2NH_3$).

[1]) cfr. dieses Archiv 1897, 66.

1. 0,2358 hinterliessen beim Glühen 0,1140 g Silber.

2. 0,1868 g mit Kalilauge destilliert entwickelte eine 12,35 cc $\frac{n}{10}$ Salzsäure entsprechende Menge Ammoniak.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für: ($C_4H_5NAg_2S_2O_4 + 2NH_3$)
Ag	48,34	—	48,54
NH_3	—	11,24	7,59 (11,46 = $3NH_3$, von denen 1 Mol. aus dem gebildeten Nitril stammt.[1])

Die Bildung der Silberammoniakverbindung spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass in dem gesuchten Glykosid die Myronsäure enthalten sein müsse.

Es blieb nur noch die Frage zu beantworten, an welche Base dieselbe gebunden sei. Wie bereits angedeutet, konnte der Name als solche Natrium[2]) erwarten lassen. Zum Nachweis der Base habe ich den Rest des durch Dialyse gereinigten Extraktes verascht und die Asche untersucht. Mit Salzsäure befeuchtet, gab dieselbe am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme eingeführt, eine reine Kaliumflamme, so dass Natrium als Grundlage für die Myronsäure für ausgeschlossen und Kalium für fast sicher erwiesen angenommen werden muss. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass das bei der Untersuchung des Meerrettigs angewendete Verfahren geeignet erscheint, in allen Pflanzen, welche bei der Hydrolyse Allylsenföl entwickeln, die Myronsäure resp. das Sinigrin als die Quelle des Senföls nachzuweisen, und dass gelegentlich weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden sollen.

---

[1]) cfr. dieses Archiv 1897, 66.

[2]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor F. G. Kohl wird in den halophyten Pflanzen alles Natrium in den Spaltöffnungen der Blätter aufgespeichert. Die vollständige Abwesenheit desselben in der Wurzel des Meerrettigs ist demnach nicht auffallend.

Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. Leipzig.

Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Oele VI[1]).

Von Eduard Gildemeister und Karl Stephan.
(Eingegangen d. 3. XI. 1897.)

I. Mandarinenöl.

Die erste Untersuchung des durch Pressung aus den Fruchtschalen der Mandarine, *Citrus madurensis Loureiro,* gewonnenen Oels wurde von de Luca[2]) im Jahre 1857 ausgeführt. Das Oel ging bei der Destillation beinahe vollständig bei 178° über. Das stark nach rechts drehende Destillat, welches nach einer Elementaranalyse frei von Sauerstoff war und die Zusammensetzung eines Terpens $C_{10}H_{16}$ besass, absorbierte begierig gasförmige Salzsäure unter Bildung eines festen Dichlorhydrats $C_{10}H_{16}\,2\,HCl$.

Der Siedepunkt im Verein mit dem Rotationsvermögen und der Fähigkeit ein krystallisiertes Dichlorhydrat zu bilden, liess uns in dem Terpen des Mandarinenöls Rechts-Limonen vermuten, eine Annahme die sich durch die Untersuchung bestätigte.

Wir benutzten zu derselben 120 g eines aus Messina bezogenen Mandarinenöls von folgenden Eigenschaften: Spezifisches Gewicht 0,855 bei 15°. Drehungswinkel $\alpha_D + 69^0 54'$ bei 16°.

Bei 175° begann das Oel zu sieden und ging bis auf einen kleinen Rest bis 179° über. Die von 175—177° siedende Fraktion ($\alpha_D = + 76^0 45'$) gab beim Bromieren in Eisessiglösung nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 104—105° schmelzendes Limonentetrabromid.

Beim Einleiten von Salzsäure in dieselbe Fraktion entstand das von de Luca erhaltene Additionsprodukt, welches, wie sich aus seinem bei 49° liegenden Schmelzpunkt ergab, Dipentendichlorhydrat war.

Durch Darstellung dieser beiden charakteristischen Verbindungen ist Rechts-Limonen als Hauptbestandteil des Mandarinenöls festgestellt.

Das Mandarinenöl besteht jedoch nicht ausschliesslich, wie de Luca glaubte, aus diesem Terpen. Im Destillationsrückstande befindet sich, wenn auch nur in sehr geringer Menge, ein sauerstoff-

---

1) Vgl. die übrigen Abhandlungen: Arch. d. Pharm. 228 (1890), 483. — Ibid. 231 (1893), 290. — Ibid. 233 (1895), 174. — Ibid. 234 (1896), 321. — Ibid. 235 (1897), 176.

2) Compt. rend. 45 (1857), 904.

haltiger, mit Bisulfit sich vereinigender Körper, der von Schimmel & Co. im Jahre 1891 als Citral[1]) erkannt worden war. Da zu jener Zeit die zum Nachweis von Citral so gut geeignete Citryl-β-naphtocinchoninsäure noch nicht bekannt war, so versuchten wir sie aus der dem Siedepunkt des Citrals entsprechenden Vakuumfraktion des über 179^0 siedenden Anteils darzustellen. Es gelang uns aber nicht eine Verbindung mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Das durch Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin[2]) erhaltene Produkt begann bei 197^0, (dem Schmelzpunkt der reinen Citralverbindung), zusammenzusintern, schmolz aber erst vollständig bei 222^0 (Schmelzpunkt der Citronellalverbindung 225^0). Hiernach scheint neben Citral noch Citronellal im Mandarinenöl enthalten zu sein. Zum exakten Nachweis dieser beiden Körper müssten grössere Quantitäten Oel in Arbeit genommen werden.

2. Culilawanöl.

Culilawanöl aus der Rinde von *Cinnamomum Culilawan* Bl. ist nach Hayne[3]) bereits im Jahre 1824 von Schlosser[4]) dargestellt worden. Dieser erhielt durch Destillation mit Wasser aus 12 Unzen Culilawanrinde eine Drachme (etwas über 1 %) weissen oder hellgelben Oels, welches fast wie ein Gemisch aus Nelken- und Cajeputöl roch, schwerer wie Wasser war, durch rauchende Salpetersäure sich nicht entzündete, sondern sich in eine karmoisinrote Flüssigkeit verwandelte. Nähere Angaben finden sich in der Litteratur über dieses Oel nicht.

Wir erhielten durch Destillation mit Wasserdampf aus der Rinde 4 % eines stark nach Eugenol riechenden Oels vom spezifischen Gewicht 1,051, welches mit 3 und mehr Teilen 70 % Alkohols eine klare Lösung gab. Das optische Drehungsvermögen konnte wegen der dunkeln Farbe des Oels nicht bestimmt werden.

Zur Untersuchung wurde das Culilawanöl mit 2 % Natronlauge, welche den grössten Teil desselben aufnahm, behandelt. Nach dem Ausschütteln mit Aether schied die alkalische Flüssigkeit beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Oel von den Eigenschaften des Eugenols ab: Siedepunkt 251—253^0. Spezifisches Gewicht 1,071 bei 15^0. Brechungsindex n_D = 1,54110 bei 17,2^0. Die mit Benzoylchlorid und Natronlauge daraus hergestellte Benzoylverbindung hatte den Schmelzpunkt des Benzoyleugenols 70—71^0.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1891, 52.

[2]) Doebner, Arch. d. Pharm. 232 (1894), 688 und Ber. d. Deutschen chem. Ges. 27 (1894), 352.

[3]) Arzneigewächse von Hayne, Brand und Ratzeburg 1833, Bd. 12, 25.

[4]) Trommsdorfs N. J. VIII., 2 (1824), 106.

Ueber die Menge des im Culilabanöl enthaltenen Eugenols gab eine quantitative Bestimmung nach der schönen Methode von Thoms[1] Aufschluss:

1.	5,0775 g Oel	gaben	5,0875	Benzoyleugenol	= 61,32 %	Eugenol
2.	5,1439 g „	„	5,1540	„	= 61,31 %	„
3.	4,8842 g „	„	4,9397	„	= 61,88 %	„

Bei der Destillation der nicht saueren Bestandteile des Oels mit Wasserdampf, ging zuerst ein auf dem Wasser schwimmendes Destillat über, während die später aufgefangenen Teile schwerer als Wasser waren. Beide wurden vereinigt, entwässert und im Vakuum fraktioniert, wobei sie unter 10 mm Druck zwischen 100 und 130⁰ übergingen.

Der terpineolähnliche Geruch des von 105—108⁰ Siedenden veranlasste uns, die Darstellung des Terpinylphenylurethans[2] (Schmp. 113⁰) mit Carbanil zu versuchen. Der Schmelzpunkt 225⁰ der erhaltenen Krystalle zeigte aber, dass sich Diphenylharnstoff (Schmp. 235⁰) gebildet hatte, was übrigens wohl nicht als direkter Beweis für die Abwesenheit von Terpineol gelten kann, da jener Körper unter Umständen auch aus dem Terpineol und Carbanil zu entstehen scheint[3]).

Ein Nitrosochlorid konnten wir ebenfalls nicht erhalten, und da hierbei das Material verbraucht war, mussten wir von weiteren Versuchen abstehen.

Die zwischen 125 und 130⁰ bei 10 mm Druck aufgefangene Fraktion siedete bei gewöhnlichem Luftdruck bei 249—252⁰, hatte das spezifische Gewicht 1,034 und bestand, wie wir zeigen werden, aus Methyleugenol.

Reines Methyleugenol siedet[4]) unter 11 mm Druck zwischen 128 und 129⁰, unter Atmosphärendruck bei 248—249⁰ und wird durch Permanganat zu Veratrumsäure (Dimethylprotocatechusäure) vom Schmp. 179⁰ oxydiert. Ein charakteristisches Derivat des Methyleugenols ist das in prachtvollen Nadeln krystallisierende bei 78—79⁰ schmelzende Monobrommethyleugenoldibromid[5]) $C_6H_2Br(CH_3)_2C_3H_5Br$.

Bei der Oxydation eines Teils der Fraktion mit Kaliumpermanganat nach der Vorschrift von Tiemann und Matsmoto[6])

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1 (1891), 278.

2) Wallach und Kerkhoff, Annalen 275, (1893), 103.

3) Vgl. Weber: Annalen 238 (1887) 103.

4) Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 39, (1889), 354.

5) Wassermann, Berl. Berichte 10 (1877), 236 — Hell, ibid. 28 (1895), 2084.

6) Berl. Berichte 9 (1876), 939.

erhielten wir eine bei 179—180° schmelzende Säure, deren aus Wasser umkrystallisiertes Silbersalz bei der Analyse auf Veratrumsäure stimmende Zahlen gab:

0,2508 g Silbersalz hinterliess beim Glühen 0,0938 g Silber.

Berechnet für $C_9H_9O_4Ag$:	Gefunden:
37,37 % Ag	37,40 % Ag.

Zu einem anderen Teile derselben Fraktion wurde in gut gekühlter ätherischer Lösung Brom zugeträufelt. Es resultierte ein dicker brauner Sirup, aus dem, durch Auswaschen mit Petroläther und Umkrystallisieren des zurückbleibenden Kuchens aus warmem Alkohol, Krystalle vom Schmp. 77° — also Monobrommethyleugenoldibromid — erhalten wurden.

Das Culilawanöl besteht demnach aus einem Gemisch von Eugenol mit wenig Methyleugenol, und geringen Mengen zwischen 100 und 125° bei 10 mm Druck siedender, noch nicht definierter Körper.

3. Rosmarinöl.

Von den Bestandteilen des Rosmarinöls sind bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesen: 1. Kampfer[1], und zwar sowohl Rechts- wie Links-Kampfer[2], 2. Borneol[3], ebenfalls ein Gemenge der beiden optisch aktiven Modifikationen, und 3. Cineol[4], während eine einwandsfreie Untersuchung der unterhalb des Siedepunkts des Cineols siedenden Terpene fehlt.

Da Terpentinöl das gebräuchlichste Verfälschungsmittel des Rosmarinöls ist, so ist es für die Beurteilung der Handelsöle ausserordentlich wichtig zu wissen, ob Pinen ein normaler Bestandteil des Rosmarinöls ist oder nicht. Im letzteren Falle wäre durch den Nachweis von Pinen in einem verdächtigen Oele zugleich der Beweis für die Verfälschung mit Terpentinöl erbracht.

Zwar war im hiesigen Laboratorium[5]) in der von 159—163° siedenden Fraktion eines aus Süd-Frankreich bezogenen Rosmarinöls Pinen aufgefunden und durch seine Nitrolbenzylaminverbindung identifiziert worden. Durch die in den späteren Jahren fortlaufend ausgeführten

---

1) Lallemand, Annalen 114 (1860), 197. — Bruylants Jahresb. f. Chem. 1879, 944.

2) Montgolfier, Bull. soc. chim. II. 25 (1876), 17. — Jahresb. f. Chem. 1876, 503. — Haller, Compt. rend. 108 (1889), 1308.

3) Bruylants sowie Haller l. c.

4) Weber, Annalen 238 (1887), 89.

5) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1889, 45.

Beobachtungen der physikalischen Konstanten der besten Handelsöle kamen wir zu der Ueberzeugung, dass das fragliche Oel mit Terpentinöl verfälscht gewesen war, und dass also durch das Fälschungsmittel Pinen in das Oel gekommen war.

Auch das von Bruylants[1]) untersuchte Rosmarinöl enthielt nach seinen Angaben 80 % eines linksdrehenden bei 157—160° siedenden Terpens, woraus, wie wir weiter unten ausführen werden, sich ohne weiteres ergiebt, dass auch dieses Oel ausgiebig mit französischem Terpentinöl versetzt gewesen war.

Um ganz sicher zu gehen, verschafften wir uns Rosmarinblätter von den Dalmatiner Inseln Lissa und Lesina, auf denen hauptsächlich die Destillation des sogenannten italienischen Rosmarinöls betrieben wird.

Die Destillationsausbeuten und die Eigenschaften der Destillate sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

	Ausbeute.	Spezifisches Gewicht bei 15°.	Drehungswinkel.	Drehungswinkel der ersten 10%.	Löslichkeit in 80 Volum prozentig. Alkohol.
1.	1,4 %	0,913	+ 4° 16′	+ 1° 30′	1 : 1,2
2.	1,7 %	0,909	+ 3° 40′	+ 1° 22′	1 : 5,5
3.	1,5 %	0,910	+ 5° 54′	+ 6° 26′	1 : 5
4.	1,7 %	0,904	+ 6° 54′	+ 7° 49′	1 : 9
5.	1,7 %	0,906	+ 8° 52′	+ 8° 24′	1 : 7.

In den beiden ersten Oelen wurde der Estergehalt durch Verseifen und der Borneolgehalt durch Acetylieren bestimmt.

	V. Z. vor dem Acetylieren.	Gehalt an Bornylacetat.	V. Z. nach dem Acetylieren.	Gehalt an Borneol.
1.	15,5	5,4 %	58,3	16,8 %
2.	16,8	5,8 %	65	18,8 %.

Zur Trennung der niedrigst siedenden terpenhaltigen Anteile wurden ca. 6 Kilo mit Wasserdampf fraktioniert, wobei die zuerst übergehenden 10 % gesondert aufgefangen wurden, um unter Anwendung eines Dephlegmator wiederholt — zuletzt über Natrium — fraktioniert zu werden.

---

[1]) l. c.

Erhaltene Fraktionen:

1.	stark nach Acetaldehyd riechender Verlauf.				
2.	156—158°	Spez. Gew.	0,867	α_D	+ 2° 30′
3.	158—159°	„	—	„	+ 1° 56′
4.	159—160°	„	—	„	+ 0° 30′
5.	160—162°	„	0,875	„	— 0° 45′
6.	162—165°	„	—	„	— 2° 6′
7.	165—170°	„	—	„	— 3° 15′.

Fraktion 2 gab beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in Essigsäurelösung in guter Ausbeute ein Nitrosochlorid, welches durch Umsetzen mit Benzylamin Pinennitrolbenzylamin[1]) (Schmp. 122 bis 123°) lieferte, woraus hervorgeht, dass Pinen — wahrscheinlich ein Gemisch von Rechts- und Links-Pinen, in welchem das erstere überwiegt — ein Bestandteil des Rosmarinöls ist.

Camphen wird, wenn es zusammen mit anderen Terpenen vorkommt, am besten durch eine Ueberführung in Isoborneol[2]) nachgewiesen.

Zu dem Zwecke wurde Fraktion 2 mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Nach Verseifen des Reaktionsprodukts erhielten wir einen Körper vom Schmp. 211—212°, der sich beim Kochen mit Chlorzink in Benzollösung in bei 159—160° siedendes, bei ungefähr 50° schmelzendes Camphen zurückverwandeln liess.

Es ist demnach im Rosmarinöl als zweites Terpen Camphen, und zwar noch nach der geringen Drehung des Ausgangsmaterials zu schliessen, inaktives Camphen enthalten.

Bei der Wiederholung dieser Versuche mit einem italienischen Rosmarinöl aus zuverlässiger Bezugsquelle kamen wir zu denselben Resultaten.

Spez. Gew. 0,908, Drehungswinkel + 3° 5′. Löslich in fünf und mehr Teilen 80 Volum%igen Alkohols. V. Z. 6,9 = 2,4 % Bornylacetat. V. Z. nach dem Acetylieren 34,4 = 9,6 % Borneol.

Von diesem Oel wurden 40 kg mit Dampf fraktioniert, und die zuerst überdestillierten 1,6 kg mit einem Siedeaufsatz über freiem Feuer mehrfach fraktioniert.

Der nach Acetaldehyd riechende unter 150° siedende Vorlauf entfärbte fuchsinschweflige Säure und war teilweise in Wasser löslich. Das nichtlösliche Oel wurde mit Eisessig-Schwefelsäure hydratisiert.

---

[1]) Wallach, Annalen 245, (1888) 245. ibid. 252, (1889) 130. ibid. 253, (1889) 251.

[2]) Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 49 (1894), 1 und 15.

wobei sich ein deutlicher Geruch nach Linalylacetat entwickelte. Dies Verhalten deutet auf das Vorhandensein von olefinischen Terpenen[1]) hin, wie sie im Bayöl[2]), Hopfenöl[3]) und Origanumöl[4]) vorkommen.

Die Fraktion 158—159°, spez. Gew. 0,869, Drehungswinkel + 4° 15′ besteht grösstenteils aus Pinen. 8 g derselben gab 1,8 g Nitrosochlorid vom Schmp. 103°. Die Benzylaminverbindung schmolz bei 122—123°.

Fraktion 160—162°, spez. Gew. 0,877, Drehungswinkel + 2° 0′ enthält Camphen. Das daraus gewonnene Isoborneol (Schmp. 211° im zugeschmolzenen Rohr) gab mit Carbanil das bei 138—139° schmelzende Phenylurethan. Die Bromalverbindung (Schmp. nach Bertram und Walbaum 70—72°) besitzt im Gegensatz zum Bromal-Borneol nur ein geringes Krystallisationsvermögen und das sirupöse Reaktionsprodukt erstarrt erst nach einigen Tagen. Nach dem Aufstreichen auf Thonteller und dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz der Körper bei 68°.

Da nach dieser Untersuchung Pinen ein normaler Bestandteil des Rosmarinöls ist, so ist durch seinen Nachweis in einem verdächtigen Oele nur dann der Schluss auf Verfälschung mit Terpentinöl zulässig, wenn sich aussergewöhnlich grosse Mengen dieses Terpens finden. Deshalb versuchten wir sowohl an den eigenen Destillaten, wie auch bei guten Handelsölen die Quantität des unter 170° übergehenden Destillats genau zu bestimmen. Wir machten aber hierbei dieselbe Erfahrung, wie früher beim Citronenöl, dass nämlich die Resultate je nach der Destillationsart und der Form des Fraktionskölbchen verschieden ausfielen. Aber selbst bei Einhaltung sonst ganz gleicher Bedingungen veranlassten schon die Schwankungen des Barometerstandes solche Differenzen, dass wir von weiteren Versuchen abstehen mussten.

In den Produktionsländern des Rosmarinöls wird zum Verschneiden desselben meist das linksdrehende französische Terpentinöl verwendet. Grössere Mengen davon kehren die dem Rosmarinöl eigentümliche Rechtsdrehung in Linksdrehung um und können dadurch ohne Schwierigkeit erkannt werden. Bei geringen Zusätzen bleibt die Rechtsdrehung bestehen, weshalb die Fälschung bei der Untersuchung übersehen werden kann. Sie lässt sich aber dennoch nachweisen, wenn man auf das Drehungsvermögen der bei der Destillation zuerst übergehenden 10 % des Oeles achtet.

---

1) Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 682.
2) Power und Kleber, Pharm. Rundsch. 13 (1895), 60.
3) Chapman, Journ. Chem. Soc. 67 (1894), 54.
4) Gildemeister, Arch. d. Pharm. 233 (1895), 182.

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, ist das Drehungsvermögen der eigenen Destillate in allen Fällen rechts, eine Beobachtung, die bei guten Rosmarinölen italienischen, sowie französischen Ursprungs, bestätigt wurde.

Die Anforderungen, die man an ein reines Rosmarinöl zu stellen berechtigt ist, sind nunmehr folgende:

1. Das spez. Gewicht liegt über 0,900 bei 15°.

2. Das Oel selbst, ebenso wie die bei der Destillation zuerst übergehenden 10 % sollen rechtsdrehend sein.

3. Ein Teil Oel soll mit ½ Teil 90 Vol.%igen und mit 10 Teilen 80 Vol.%igen Alkohol klare Lösungen geben.

Da Rosmarinöl in grossen Quantitäten zum Denaturieren von Olivenöl und als Zusatz zum allgemeinen Spiritusdenaturierungsmittel verwendet wird, so hat die Steuerbehörde Prüfungsvorschriften erlassen, worin sie von Rosmarinöl das spez. Gew. von 0.880—0.900 fordert. Hierdurch werden nicht nur verfälschte Oele zugelassen, sondern, was viel schlimmer ist, alle reinen Oele, da deren spez. Gew. zwischen 0,900 und 0.915 liegt, ausgeschlossen. Da dies nicht im Sinne der Behörde liegen kann und zu fortwährenden Unzuträglichkeiten führt, so ist die Abänderung der bestehenden Vorschriften im Interesse des reellen Handels ein dringendes Bedürfnis.

Die Beschreibung des Rosmarinöls im Deutschen Arzneibuch steht ebenfalls mit den thatsächlichen Verhältnissen nicht in Einklang. Da alle Bestandteile des Rosmarinöles unter 220° sieden, so kann unmöglich verlangt werden[1]), wie das Arzneibuch dies thut, dass das Oel bei der Destillation grösstenteils bei 220° übergehe.

4. Aetherisches Oel der Beeren von Schinus molle L.

Das Oel ist im Jahre 1884 von Spica[2]) auf reine Bestandteile untersucht worden. Da die Ergebnisse dieser Arbeit von den unserigen teilweise abweichen, so mögen sie hier kurz aufgeführt werden.

Nach Entfernung der phenolartigen Bestandteile durch Ausschütteln mit Kalilauge, unterwarf Spica das mit Chlorcalcium getrocknete Oel der fraktionierten Destillation. Es siedete zwischen 160 und 190°, grösstenteils bei 173°. Die bei dieser Temperatur aufgefangene Fraktion hatte das spez. Gew. 0,8593 bei 17°, das spez. Drehungsvermögen

---

[1]) Worauf ich seiner Zeit im Artikel „Rosmarinöl" in Hagers Kommentar schon hingewiesen habe. G.

[2]) Gazzetta chimica italiana 14 (1884), 204.

$[\alpha]_D = -6{,}74$[1]) und besass die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Durch Einleiten von Salzsäure entstanden 2 Chlorhydrate, ein flüssiges und ein festes vom Schmp. 115° und der Formel $C_{10}H_{16}HCl$. Spica glaubt deshalb, dass die bei 173° siedende Portion aus Terebenthen (Links-Pinen) bestehe.

Aus der Fraktion 180—185° krystallisierte, nachdem dieselbe lange dem Licht ausgesetzt gewesen war, ein Körper vom Schmp. 160° aus, dessen Identität mit dem von Sobrero zuerst aufgefundenen Pinolhydrat $C_{10}H_{16}OH_2O$, Spica für wahrscheinlich hält, eine Ansicht, die sich aber bei der Verschiedenheit der Schmelzpunkte der beiden Substanzen — Pinolhydrat[2]) schmilzt bei 131° — nicht aufrecht erhalten lässt.

Die alkalische Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag ab, der mit Aether aufgenommen und dann destilliert, hauptsächlich von 220—230° überging.

Durch Einwirknng von Schwefelsäure und Natriumnitrit auf die alkalische Lösung des Phenols entstand ein krystallinisches Nitrit vom Schmp. 156, weshalb Spica das Phenol, obwohl er es nicht krystallisiert erhielt, für Thymol anspricht.

Aus Mexico bezogene Früchte von *Schinus molle L.* lieferten bei der Destillation in der hiesigen Fabrik 5,2 % eines dünnflüssigen, nach Phellandren riechenden Oels. Spez. Gew. 0,8505, $\alpha_D = +46^\circ 4'$ bei 17°. Löslich in 3,3 und mehr Teilen 90 % Alkohols. Giebt mit Natriumnitrit und Eisessig eine intensive Phellandrenreaktion.

Zunächst entfernten wir durch Ausschütteln mit 5 %iger Natronlauge die saueren Bestandteile und zerlegten das übrig bleibende Oel in folgende Fraktionen:

1.	—170°	10,5 %
2.	170—174°	40,8 „
3.	174—180°	14,4 „
4.	180—200°	7,9 „
	Rückstand	26,4 „
		100,0 %

Fraktion 1 wurde nochmals fraktioniert und ihr niedrigst siedender Teil zur Prüfung auf Pinen mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt,

---

1) Hier liegt jedenfalls ein Druckfehler vor, und es muss wohl statt 6,74 67,4° stehen. Es heisst auf Seite 205 der zitierten Abhandlung: „Di questa sostanza determinai la densità a 17° e la trovai = 0,8593; verificai se aveva potere rotatorio e constatai che deviava a sinistra la luce polarizzata di $\alpha = 58$, con che si calcola per sostanza il potere rotatorio specifico $[\alpha] = -6{,}74$. Bedeutet 58 = —58 Grad, so wäre $[\alpha]_D = -67{,}4^\circ$; ist aber 58 Min. gemeint, so wäre das spez. Drehungsvermögen = —1,74°.

2) Wallach, Annalen 259 (1890), 316.

wobei eine kleine, zur Weiterverarbeitung ungenügende Menge eines Nitrosochlorids entstand, dessen Bildung wahrscheinlich auf Pinen zurückzuführen ist. Jedenfalls kann, nach dem Siedepunkt der Fraktion zu schliessen, nicht mehr als höchstens $^1/_2$ % Pinen im Schinusöle enthalten sein.

Fraktion 2 hatte den Siedepunkt 170—174°, das Drehungsvermögen $\alpha_D + 60^0 21'$ bei 18° und das spez. Gew. 0,839. Auf eine wässerige konzentrierte Lösung von Natriumnitrit geschichtet, gab das mit Petroläther verdünnte Oel auf Zusatz von Essigsäure die charakteristischen Nadeln von Phellandrennitrit.[1])

Wie Pesci zuerst gezeigt hat, ist die Drehung des Nitrits der des Kohlenwasserstoffs, aus welchem es gewonnen wurde, entgegengesetzt. Man kann also aus dem Nitrit das Rotationsvermögen des ursprünglichen Terpens bestimmen.

Das durch Krystallisieren gereinigte Nitrit war stark linksdrehend, während das aus der Essigäther-Mutterlauge durch Ausfällen mit 50%igem Alkohol gewonnene schwach nach rechts drehte.

Hieraus geht hervor, dass das Phellandren des Schinusöls vorwiegend aus Rechts-Phellandren besteht, dem eine kleine Menge Links-Phellandren beigemischt ist.

In den nachfolgenden Beobachtungsdaten ist:

α) der Ablenkungswinkel,
l) die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Dezimetern,
d) die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
p) die Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 Gewichtsteilen Chloroform,
$[\alpha]_D$ das spezifische Drehungsvermögen für Natriumlicht, berechnet nach der Formel $\frac{100\ \alpha}{l.\ p.\ d.}$

1. Erste Krystallisation aus Essigäther:

$\alpha = - 5^0 36'$ bei 20° $\quad$ d = 1,465 bei 20°
p = 2,710 g $\quad$ l = 1
$[\alpha]_D = - 141^0 2'$.[2])

2. Zweite Krystallisation. Aus der Mutterlauge der ersten durch 50%igen Alkohol ausgefälltes Nitrit, Schmp. 104—105°.

$\alpha = + 0^0 2'$ bei 20° $\quad$ d = 1,465 bei 20°
p = 2,747 g $\quad$ l = 1
$[\alpha]_D = + 0^0 50'$

---

[1]) Reines Phellandrennitrit schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 103 bis 104°, bei schnellem Erhitzen bedeutend höher, bis 111—112°.

[2]) Pesci beobachtete für Links-Phellandrennitrit $[\alpha]_D = - 185^0 30'$. Berl. Ber. 19 (1886), 875, Referate.

Das aus der Natronlauge durch Schwefelsäure abgeschiedene Oel bestand aus einem Phenol und einer kleinen Quantität freier Fettsäuren, von denen es durch Schütteln mit Natriumkarbonatlösung befreit wurde. Das Phenol ging bei der Vakuumdestillation unter 12 mm Druck bei 115—122° über. Es gab beim Erwärmen mit Aetznatron und Chloroform die rote, für Thymol und Carvacrol charakteristische Färbung.[1]) Da das Oel auf Zusatz eines Thymolkryställchens nicht erstarrte, so war seine Identität mit diesem leicht krystallisierenden Phenol unwahrscheinlich. Die Darstellung der bei 140°[2]) schmelzenden Phenylisocyanatverbindung brachte uns die Gewissheit, dass das Phenol des Schinusöls Carvacrol ist. Hiermit steht auch der oben angeführte Siedepunkt in Uebereinstimmung.

Spica sah das Phenol wegen des Schmelzpunkts seines Nitrits für Thymol an. Da aber Nitrosocarvacrol einen ganz ähnlichen Schmelzpunkt wie Nitrosothymol hat, so kann das Phenol auch Carvacrol gewesen sein, wofür der Umstand spricht, dass dasselbe nicht krystallisierte.

Nach unserer Untersuchung besteht das Oel der Früchte von *Schinus molle L.* grösstenteils aus Phellandren — sehr viel Rechts- und wenig Links-Phellandren — und geringen Mengen von Carvacrol. Möglicher Weise sind auch Spuren von Pinen zugegen.

Leipzig, den 1. November 1897.

Die Morphologie einiger Drogen.

Von K. Schumann.

Mit einer Tafel.

(Eingegangen den 10. November 1897.)

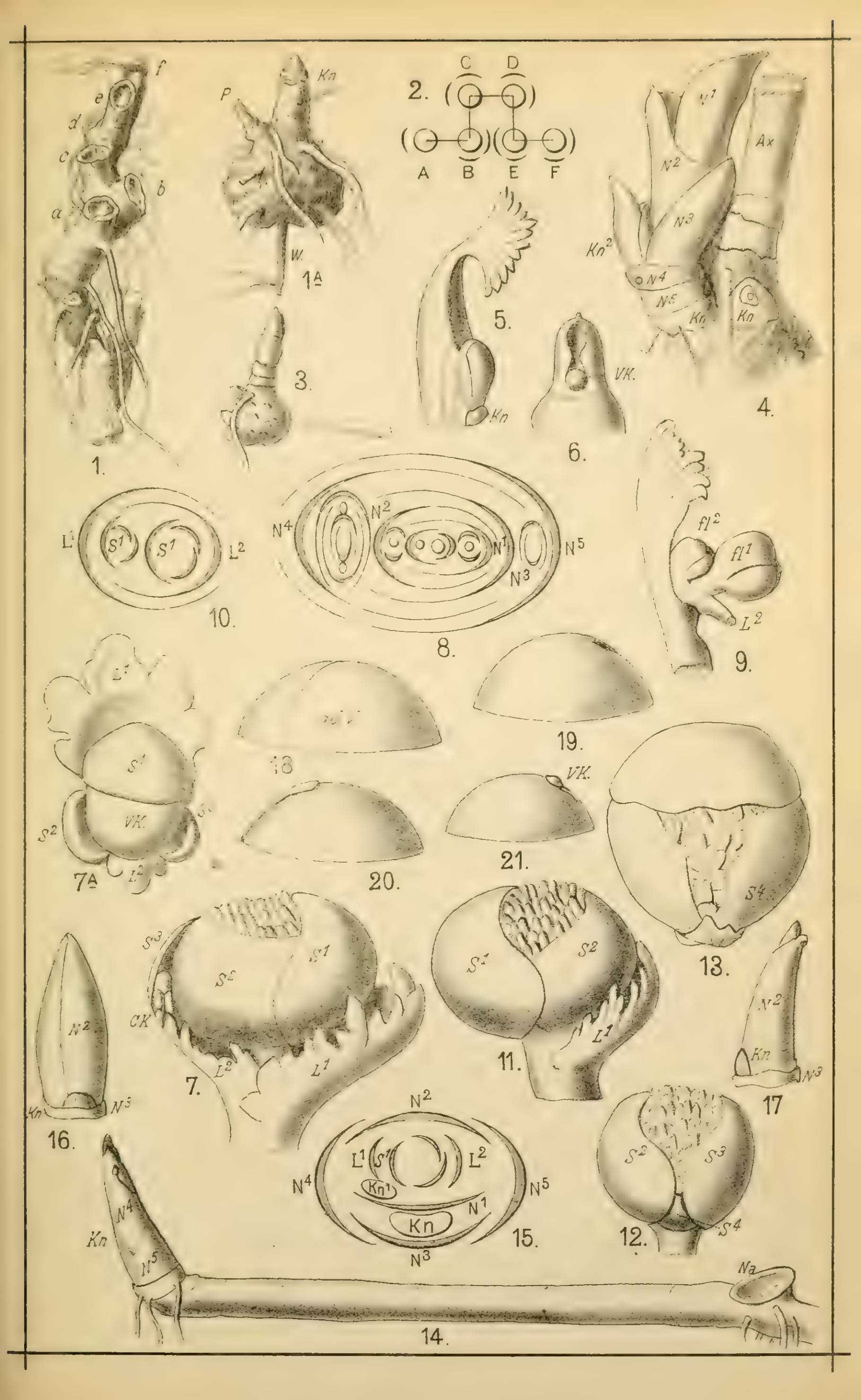
I. Hydrastis canadensis L.

Ueber die morphologischen Verhältnisse dieser in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika längst gebrauchten und schon seit 1860 in die dortige Pharmakopöe aufgenommenen Pflanze liegen gegenwärtig

---

1) Flückiger, Reaktionen Seite 156.

2) Die Verbindung schmilzt nach Goldschmidt B. B. 26, 1893, 2086 bei 134—135°. Wir beobachteten bei mehreren Darstellungen aus verschiedenen Materialien stets den Schmp. 140. Vgl. Arch. d. Pharm. 233 (1895), 188.



1.
a
b
c
d
e
f
1A
P
Kn
W.
2.
C
D
A
B
E
F
3.
4.
Ax
N2
N3
N4
N5
Kn2
Kn
5.
6.
VK.
7.
S1
S2
S3
CK
L1
L2
7A
VK.
8.
N1
N2
N3
N4
N5
9.
fl1
fl2
L2
10.
L1
L2
S1
11.
12.
S2
S3
S4
13.
14.
Na
15.
Kn1
16.
17.
19.
20.
21.

vier Arbeiten vor. Zunächst hat Asa Gray[1]) die Pflanze in gewohnter Weise recht genau nach den äusseren, leichter sichtbaren Einzelheiten auch bildlich dargestellt, dann hat sie Lloyd[2]) besprochen und neuerdings hat uns Pohl[3]) eine umfangreiche Arbeit gebracht, die insonderheit auch die anatomischen Details des ganzen Gewächses sehr eingehend schildert. Der letztere hat von einer sehr wichtigen Arbeit keine Kenntnis gehabt, die schon drei Jahre vor ihm Homer Bower[4]) veröffentlicht hat und die eine bemerkenswerte Ergänzung zu seinen Erfahrungen bildet. Bower hat die Untersuchungen mit einem grossen Aufwand von Fleiss und mit peinlicher Genauigkeit viele Jahre hindurch fortgesetzt, so dass wir jetzt über den Aufbau des Rhizomes in den gröberen Zügen recht gut unterrichtet sind. In allen den genannten Arbeiten vermisse ich aber noch einige feinere morphologische Einzelheiten, die sich namentlich auf die Stellungsverhältnisse der Blätter und Blütenhüllblätter beziehen, und deswegen ist es vielleicht nicht unerwünscht, wenn ich darüber meine Erfahrungen mitteile.

Hydrastis canadensis L. ist eine ausgeprägte Schattenpflanze, welche mit ihrer Grundachse und ihren Wurzeln von zwiefältiger Beschaffenheit, den aus verrottetem Laub gebildeten Erdboden gern an den Abhängen der Berge oder an Flussufern durchwuchert. Sie bevölkert also ein und dieselben Oertlichkeiten, wie bei uns die zu gleicher Zeit, nämlich im ersten Frühling, sich entwickelnden *Adoxa, Ficaria, Eranthis, Anemone nemorosa* und *A. ranunculoides, Digitaria, Orobus vernus* u. s. w. Alle diese Gewächse sind mit *Hydrastis,* um den ausgezeichneten Ausdruck Areschoug's zu gebrauchen, geophile Pflanzen oder Geophyten.[5]) Unter ihnen gehört aber *Hydrastis* nicht zu jenen vergänglichen Körpern, welche sich nicht einmal die Zeit gönnen, ihre Samen zur vollen Reife zu bringen und den Keimling ganz zu entwickeln, wie *Ficaria, Eranthis* u. s. w.; sie treibt vielmehr einen lang dauernden Laubstengel, an dessen Ende die Blüte Anfang Mai erscheint, die Frucht aber erst im Juli und August heranreift. Nachdem dieselbe abgefallen ist, bleibt der Stengel oft noch bis in den Herbst hinein erhalten. Sie schliesst sich also in dieser Hinsicht mehr an *Orobus vernus* an. Um nun eine genauere Vorstellung von dem Entwickelungsgange der Pflanze in ihrer vollendetsten Ausbildung zu

---

[1]) Asa Gray, Genera of U. S. Boston 1848, t. 18, die Richtung des Rhizoms ist unrichtig gezeichnet.

[2]) Lloyd, Drugs and medicines of N. Am. 3—6, Cincinnati 1884.

[3]) Pohl, in Bibliotheca bot., Heft XXIX, Stuttgart 1894.

[4]) Homer Bower, in Bot. Gaz. XVI, 73, 1896.

[5]) Areschoug, in Acta reg. soc. phys. Lund. VI, 1, 1896.

geben, wird es nötig sein, den Aufbau derselben von der Keimung an zu verfolgen. Die Samen befinden sich regelmässig gepaart in jedem Früchtchen und sind zuerst von einem roten saftigen Fleische umgeben, das beim Eintrocknen schwarz wird. Sie besitzen eine sehr stark glänzende, schwarze Schale; ihr Nährgewebe ist gelblichgrün; es umschliesst einen in der Nähe der Mikropyle gelegenen, gleichgefärbten, kleinen Keimling. Die Keimblätter der aufgelaufenen Pflanze sind mit einem über 1 cm langen, etwas fleischigen Stiele versehen; die fast kreisrunden, an der Spitze sehr kurz ausgerandeten Spreiten sind fleischig, glänzend dunkelgrün und fein behaart. Bei der ersten Entwickelung haben sie einen Durchmesser von 5—6, später einen solchen von 7—8, seltener bis 12 mm. Zwischen ihnen befindet sich eine kleine Knospe, welche zu äusserst ein Laubblattprimord, diesem gegenüberstehend ein Niederblatt trägt. Das letztere umhüllt ein ferneres Niederblatt und dieses endlich den Vegetationskegel.

Diese Knospe hat eine gelbe Farbe, bedingt durch den Gehalt an Berberin. Die Wurzel ist dünn fadenförmig und sendet eine geringe Zahl von geschlängelten, primären Seitenzweigen aus, die wie jene gelb gefärbt sind. Die Richtung des ganzen Systems ist streng perpendikulär und so bleibt es auch während des zweiten Entwickelungszustandes im nächsten Jahre. Die erste sichtbare Veränderung tritt gegen das Vorjahr dadurch auf, dass ein Laubblatt getrieben wird. Dieses umfasst scheidig die Grundachse und an seiner Basis bemerkt man, entweder von der Scheide umfasst oder aus ihr heraustretend, ein weiteres kleines Laubblatt, das ebenfalls mit seiner Basis zunächst noch eine Blattanlage einschliesst. In keiner der Arbeiten, welche sich bisher mit der Droge beschäftigt haben, finde ich aber eine Erwähnung von der eigentümlichen Veränderung, welche sich in dem Teil der Achse unterhalb des die Blätter tragenden Stengels vollzieht. Das hypocotyle Glied erfährt nämlich eine sehr erhebliche knollenartige Verdickung, welche demselben die Gestalt eines rübenartigen, gedrückt kugelförmigen, höckrigen Gebildes verleiht. In der Regel ist das grösste Mafs des Zuwachses nach einer Seite gerichtet, so dass die Primärachse, welche wohl im Beginn der dritten Vegetationsperiode zum Blühen kommen wird, oft auffallend excentrisch sitzt (Fig. 1a). Diese Rübe erzeugt eine grosse Menge von Wurzeln, welche senkrecht in die Erde herabsteigen und sehr üppig sich verzweigen; die Zweige durchwuchern dann reichlich den Boden nach allen Seiten. Ich hatte Gelegenheit, mehrere solcher zweijähriger Pflanzen zu untersuchen und fand bei allen ungefähr in der Mitte der Rübe noch einen Stummel der Primärwurzel (W). Ob diese normal bis auf das Stück zu Grunde geht, oder ob sie, die ebenso brüchig ist, wie die Wurzeln überhaupt, beim

Verpflanzen verletzt wurde, weiss ich nicht zu sagen; dieser Rest hatte neue Wurzelzweige gebildet.

Bis jetzt kann von einem kriechenden Rhizom keine Rede sein, das ganze System von hypokotylem Glied und Spross ist vielmehr senkrecht gestellt und diese Richtung wird von dem letzteren auch immer beibehalten in den folgenden Jahren, abgesehen davon, dass durch bald zu besprechende Wachstumsverhältnisse Drehungen und Krümmungen vorkommen; jedenfalls besitzt *Hydrastis canadensis* keine kriechende Grundachse, wie gewöhnlich in den Abbildungen gezeichnet oder in den Beschreibungen gesagt wird. Dieser Irrtum rührt daher, dass die bei uns kultivierten Pflanzen, nach denen die Abbildungen hergestellt worden sind, in ihren Rhizomen wagerecht in die Erde eingebettet worden sind. Befindet sich ein Rhizom in einer solchen Zwangslage, so kommen die einmal angelegten Triebe stets in der früheren Richtung zur Entwickelung, die neuen werden dann wieder in der Normalstellung erzeugt. Ich habe diesen Vorgang an einer anderen Pflanze experimentell geprüft, indem ich im zeitigen Frühjahr vor dem Austrieb ein ca. 20 cm langes Rhizom von *Polygonatum commutatum* derart einpflanzen liess, dass die Siegelabdrücke, welche normal lichtwärts gewendet sind, die entgegengesetzte Lage nach unten erhielten. Ich liess nun die Pflanze, welche wie gewöhnlich einen sehr kräftigen Laubtrieb gemacht hatte, während zweier voller Vegetationsperioden ungestört im Boden. Nach Verlauf dieser Zeit nahm ich im Herbste das Rhizom wieder heraus und konnte konstatieren, dass zwei Siegelmarken wieder auf der nach oben gewendeten Seite sich befanden. In denjenigen botanischen Gärten, welche in regelmässigen Zwischenräumen oder einmal zufällig das Monocotylenfeld umgelegt haben, kann man solche Grundachsen von *Polygonatum* leicht sammeln, welche die Siegelmarken verschieden angereiht und nicht in einer Ebene zeigen, weil bei der Umlegung häufig von wenig kundiger Hand die Körper in die Erde gesteckt werden, wie sie gerade kommen und weil auf die Orientierung des Rhizoms nach oben und unten keine Rücksicht genommen wird.

Wird nun das Rhizom von *Hydrastis* horizontal eingesenkt, so hat diese Vornahme auf die fernere Entwickelung keinen weiteren Einfluss, denn die Sprosse, welche an ihm angelegt sind, arbeiten sich schon so weit durch, dass die Laubtriebe das Tageslicht gewinnen. Bei der normalen senkrechten Stellung der Rhizome, würden dieselben sicherlich gleich denen von *Arum* oder gleich den Sprossen, welche aus dem Stengelgrunde von *Aconitum*, *Orchis* u. s. w. entstehen, über die Erde herauswachsen. Deswegen müssen entweder alle oder gewisse

der senkrechten Wurzeln als Zugapparat ausgebildet sein, welche das Rhizom tiefer in die Erde einsenken.[1])

In der dritten oder vierten Vegetationsperiode kommt an den heimatlichen Oertlichkeiten *Hydrastis canadensis* zur Blüte. Ich will hier nur ganz kurz bemerken, dass dann ein Lichtspross über die Erde tritt, welcher zwei distich angereihte Blätter trägt, zu denen sich bisweilen ein drittes, viel kleineres gesellt, das die Distichie fortsetzt. Er schliesst dann mit einer Blüte ab. Ich kann hier die genauere Beschreibung dieser Sprosse mit ihren Blättern und Blüten übergehen, da dieselbe an verschiedenen Orten ausführlich gegeben worden ist und ich derselben nichts weiter zuzusetzen habe. Nur auf die Art und Weise, wie derselbe an das Tageslicht kommt, will ich noch etwas näher eingehen. Die Frage, in welcher Form die geophilen Pflanzen, zu denen, wie oben gesagt, *Hydrastis canadensis* gehört, den Boden durchbrechen, ist zuerst von Ortmann,[2]) dann aber viel umfangreicher und wahrhaft erschöpfend von Areschoug behandelt worden. *Hydrastis* gehört in seine Gruppe A, welche er folgendermassen charakterisiert: „Die sich streckende Achse der Lichtsprosse trägt vegetative Blätter und hat bei ihrem Hervortreten aus der Erde eine nach abwärts gebogene Spitze; ferner haben die von dem Erdstamme ausgehenden Wurzelblätter, wenn solche vorhanden sind, ebenfalls nutierende Stiele." Den Ausdruck Wurzelblätter möchte ich nicht gebrauchen, denn er giebt zu durchaus falschen Vorstellungen Veranlassung; wir verwenden in Deutschland dafür allgemein den Ausdruck Grundblätter. Ausserdem will ich noch hinzufügen, dass alle Spreiten gefaltet nach unten gewendet sind und dass die Blüte von den beiden Blättern des Lichtsprosses umgeben ist, die einen Schutzmantel um jene bilden. Jeder Spross und jedes Grundblatt wird vor dem Austrieb von einem Niederblatt umfasst; streckt sich dann die Achse oder der Blattstiel des letzteren, so wird Blatt und Blütenkomplex oder die Spreite in gekrümmter Stellung aus der Umhüllung herausgezogen. Der Scheitel aber der Krümmung arbeitet sich durch den Boden und zieht schliesslich die endständigen Organe hervor, wobei es vorkommen kann, dass Stengel oder Blattstiel eine oberirdische Schleife bis zu 5 cm Länge bilden, während der Komplex von Blüten und Blatt oder die Spreite des Grundblattes noch unter der Erde stecken. Es ist leicht ersichtlich, dass diese Form der Knospenlage, die bei dem Grundblatt mit einem zusammengeklappten Regenschirme verglichen werden kann, für die

---

1) Rimbach in Berichten der deutsch botanischen Gesellschaft XIV. 164.

2) Ortmann, Beiträge zur Kenntnis unterirdischer Stengelgebilde, Diss. Jena 1886.

Durchdringung des Bodens sehr zweckmässig ist. Zumal die Blüte wird bei dem nach oben erfolgendem Zuge vor Stoss und Druck vollkommen sicher bewahrt.

Die Rhizome, welche die Droge für den Handel liefern, sind fast ausnahmslos verhältnismässig einfache, ziemlich dünne, 5—8 mm im Durchmesser haltende Körper von 3—5 cm Länge, welche mit Wurzeln reichlich beladen sind, sich aber nur seltener in gleichwertige Zweige spalten. Dafür bemerkt man an ihnen sehr kurze Stummel von Seitenstrahlen, welche an ihren Scheiteln die kleinen, kreisrunden Siegeleindrücke tragen. Diese Konfiguration zeigt uns auf das Klarste, dass die Droge ein Sympodium darstellt; die Stummel mit den Siegeleindrücken sind die relativen Hauptachsen, welche den nächst höher gelegenen Stummel durch seitliche Sprossung erzeugt haben (Fig. 1). An den Drogen vermisst man gewöhnlich jenen knollig oder rübenartigen unteren, oben von mir besprochenen Teil, an welchem das Sympod meist auffallend excentrisch ansitzt, ich habe es aber auch bisweilen sehr gut ausgeprägt gesehen.

Die Rhizome älterer Pflanzen, welche ich im Königlichen botanischen Garten von Berlin untersuchen konnte, zeigten ein ganz anderes Aussehen als die Drogen und die jüngeren Pflanzen. Sie sind zum Teil sehr grosse, knollen- oder fast kuchenförmige Körper; ich habe deren in der Hand gehabt, welche nach der Horizontalen einen Durchmesser von 6—8 cm hatten, ihre Höhe war stets geringer. Dieser Körper ist unregelmässig, aber nicht sehr tief zerklüftet und an den Flanken, zumal aber oberseits sehr reichlich mit Knospen in allen Grössen und Entwicklungsstadien besetzt; ausserdem brechen aus ihm zahllose Wurzeln hervor. Bower[1]) erwähnt Rhizome, welche bis 60 fertile Sprosse trugen und nach seiner Schätzung 10 Jahre und vielleicht noch darüber alt waren. Diese Rhizome kommen offenbar überhaupt nicht in den Handel; sie könnten nur eine Droge geben, welche in Scheiben geschnitten werden müsste oder als unregelmässige, knollenförmige, zusammengetrocknete Körper verkauft werden würde. Die Droge stellt jedenfalls nur die abgeblühten jüngeren Sprosse dar, welche, wie aus der Form der Endknospe hervorgeht, während der Ruheperiode der Pflanzen im Herbst oder Frühwinter gesammelt werden. Vielleicht kommen auch die von den knolligen Rhizomen abgebrochenen blühbaren Zweige in den Handel, so dass man die alten, immer von neuem Zweige treibenden Grundachsen schonen dürfte. Die bisherigen Abbildungen von *Hydrastis canadensis* geben also den Charakter der unterirdischen Teile nicht richtig wieder. Weder an der

---

1) Homer Bower l. c. 78.

Zeichnung Asa Grays, noch an der von Pohl ist das Verhältnis getroffen. denn das Rhizom ist keine horizontal kriechende Grundachse. sondern ein knollen- oder kuchenförmiger Körper. an welchem die blühende Sprosse in senkrechter Richtung sitzen.

An einem so regelmässig ausgebildeten. blühbaren Zweige, wie jener ist. den ich in Fig. 1 wiedergegeben habe. sieht man schon, dass er nicht horizontal gewachsen sein kann. Die Endknospe bei 7 steht nämlich senkrecht. sie ist nur bei dem Zusammenpacken der Droge schief gequetscht worden. ich habe sie an vielen anderen. gleich denen an den lebenden. blühbaren Sprossen nur senkrecht aufgerichtet gesehen. Kriechende Rhizome. wir werden ein solches unten bei *Podophyllum* kennen lernen. zeigen stets eine aufgebogene, mehr oder weniger rechtwinklig gegen die Rhizomachse geneigte Knospe. zumal wenn in derselben ein Lichtspross mit Blüte entwickelt ist. Auch die besondere Form der Sprossverknüpfung zu einem Sympod. welche hier vorliegt. ist. so weit mein Wissen reicht. nur senkrecht gestellten Rhizomen eigen.

Wenn man sich nämlich ein langes und regelmässig gewachsenes Rhizomstück von der Form der Droge in Fig. 1 genauer betrachtet, so kann man eine bestimmte. wiederkehrende Ordnung der Abbruchsnarben festsetzen: sie liegen nämlich, wie oben schon angedeutet wurde. rechtwinklig zu einander. Dabei kann es geschehen. dass die folgende Abbruchsnarbe bei fester Stellung des Rhizomes eine Zeit lang immer gleiche Lage zur vorhergehenden hat, also z. B. rechts liegt. oder dass dieselbe umsetzt, also dann links gelegen ist. In dem vorliegenden Falle herrschen folgende Verhältnisse, die ich durch ein Diagramm in Fig. 2 übersichtlicher zu machen versucht habe; ich habe dabei die Blätter. welche an den fortlaufenden Achsen in disticher Anreihung stehen. durch je ein Paar angedeutet: B steht zu A rechts, C : B wieder rechts. D : C aber links, E : D wieder links. F : E aber rechts. Da nun die einzelnen auf einer folgenden Merithallien nicht in eine Ebene fallen. so haben wir ein polypedisches System vor uns, das entweder eine Wickel oder eine Schraubel oder eine Mischung beider sein kann. Wir haben es hier mit dem letzten Verhältnis zu thun: B. C. D und E stellen einen Schraubelgang dar, während durch die Umsetzungen von der rechts- zur linksseitigen Orientierung in dem System eine Neigung zum Wickel ausgeprägt ist. Derartige Wechsel von Schraubel und Wickel sind mir an Rhizomen nicht weiter bekannt geworden, sie würden aber in senkrecht wachsenden Rhizomen zu suchen sein, denn die Schraubel tritt. so weit meine Erfahrung reicht. nur an perpendikulär wachsenden Achsen auf, während

die kriechenden andere Verbände sympodialer Natur aufweisen. Auch an oberirdischen Sprossen ist die Mischung beider Systeme eine grosse Seltenheit, ich habe sie aber bei *Linum angustifolium* in dem Blütenstande nachweisen können. Es sei hier noch kurz bemerkt, dass die häufigen Verkrümmungen des Rhizomes von der sympodialen Sprossverkettung herrühren[1]).

An den Rhizomen sind zweierlei Wurzeln vorhanden, sobald sie ein gewisses Alter erreicht haben. Neben den zahlreichen senkrecht in die Erde herabsteigenden, welche zur Befestigung dienen oder als Zugwurzeln wirken, treten wenigstens bei älteren Grundachsen aus den der Erdoberfläche näheren Zonen eine geringere Zahl horizontal verlaufender, dünner Wurzeln auf, welche bis 50 cm Länge erreichen können. Sie durchwuchern die oberflächlich gelegenen Teile des Bodens, ich fand sie niemals tiefer als 1,5—3 cm, Bower sah sie noch bis 5 cm Tiefe. Diese Wurzeln erzeugen auf der nach oben gewendeten Seite kleine Knöspchen (Fig. 3) oder Wurzelbrut, die sich an dem unteren Teile bald stark knollenartig verdicken und zur Grundlage neuer Rhizome werden. Die Meinung Bower's, dass nur solche Wurzeln Knospen bringen, welche von der Grundachse abgetrennt sind, ist von vornherein unwahrscheinlich und nach meinen Beobachtungen auch nicht richtig; ich fand mit Wurzelbrut beladen diese Wurzeln noch in vollkommenem Zusammenhang mit dem Rhizome; allerdings sind diese Wurzeln sehr brüchig und die Herausnahme des Rhizoms muss mit grosser Vorsicht geschehen, damit jene nicht zu Bruche kommen.

Ich will nun eine genaue Analyse der Zusammensetzung der an dem Rhizom vorhandenen Knospen geben, welche vor dem Austreiben an seiner Oberfläche gefunden werden. Bower sagt, dieselben seien vierfach verschiedener Natur[2]); er unterscheidet: grosse Winterknospen zweierlei Art, nämlich terminale und axilläre, kleine ruhende Knospen mit nur wenig entwickelten Schuppen und die Adventivknospen auf den Wurzeln, die ich oben Wurzelbrut genannt habe. Wir werden sogleich sehen, dass an dem eigentlichen Rhizom fast alle Knospen axillärer Natur[3]) sind; die kleinen ruhenden Knospen unterscheiden

---

[1]) Ich habe mir eine grosse Zahl typischer Stücke der Droge aus den reichen Vorräten der Firma Brückner, Lampe & Co. aussuchen dürfen; ich erlaube mir, dafür an dieser Stelle Herrn Konsul Seifert meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[2]) Bower l. c. 77.

[3]) Allerdings treibt, wie ich unten noch sagen werde, das Rhizom in seinem verdickten Teile auch noch Adventivknospen, die aber Bower übersehen hat.

sich in nichts, bis auf die Grösse von den axillären grossen Winterknospen, sie fallen also an sich schon in der Unterscheidung fort. Die Sonderung aber von axillären und terminalen Winterknospen ist ebenfalls, wenigstens an älteren Rhizomen völlig hinfällig, denn alle Winterknospen sind eben axillär, sofern nicht die Primärachse des Keimlings noch erhalten ist. Diese verschwindet, aber nachdem sie abgeblüht hat und von nun an sind sämtliche Sprosse, die überhaupt erscheinen, axilläre Triebe. Die Wurzelbrut kann allerdings, weil sie anderen Ursprungs ist, von den echt axillären Knospen geschieden werden; es reduzieren sich also die Knospenformen auf zwei, nämlich auf axilläre und adventive Knospen, welche aber in ihrem morphologischen Aufbau wieder völlig identisch sind.

Eine vollkommen entwickelte Knospe, Fig. 4, die im Frühjahr einen Lichtspross mit Blüten entwickeln wird, hat folgenden Bau. Die Achse, welche jetzt alle Organe trägt, ist sehr gestaucht, ihre Länge beträgt von der Stelle, wo sie an der Mutterachse angeheftet ist, bis zum Grunde des Lichtspross-Stengels nur etwa 5—7 mm. An diesem Körper sitzen nun zunächst zwei gebräunte, scheidig den ganzen Stengel umfassende, etwa 3 mm lange Niederblätter, welche keine Andeutung einer Spreite aufweisen. Sie sind im Zustande der Zersetzung und gehen offenbar bald zu Grunde; in Fig. 4 sind sie entfernt. Da sie den Stengel vollkommen umgreifen, so ist der beste Ort für das folgende Blatt der Platz, welcher der Mediane gegenüber gelegen ist. Diese Beschaffenheit der Blattbasis wird auch von den folgenden drei grösseren, über 1,5 cm langen, weissen, zusammengebogenen Niederblättern eingehalten und als die Folge davon muss die rein distiche Anreihung der unterirdischen Blätter angesehen werden. Von ihnen umhüllt folgt dann, jetzt schon durch ein längeres Internod aufgehoben, das Paar der Stengelblätter, welches die Inflorescenz wenigstens zum Teil verhüllt. An den Spitzen der zuletzt erwähnten zwei scheidigen Niederblätter N^2 u. N^1 ist ein zwar stets sehr kleines, aber doch besonders unter dem Präpariermikroskop deutliches Spreitenrudiment sichtbar, ein Stiel ist aber an diesen Blättern nicht entwickelt. Homer Bower erteilt den kleinen Anhängen am Grunde der Laubblätter die Natur von Nebenblättern und meint, dass sie der Gattung *Hydrastis* allein unter allen *Ranunculaceae* zukämen.[1]) Auch die Knospenschuppen, die grossen, gelben Niederblätter erklärt er für Nebenblätter (the winterbud scales of *Hydrastis* are the homologues of stipules). Zunächst ist hier zu bemerken, dass die Nebenblätter der Laubblätter doch nichts anderes sind, als die auch sonst bei den *Ranunculaceae* nicht eben seltenen

[1]) Bower l. c. 78.

scheidigen Basen derselben und wie so häufig, haben an unterirdischen und oberirdischen Knospen auch hier die Niederblätter äusserlich die Form von Nebenblattbildungen. Der wesentliche Charakter der Nebenblätter ist doch der, dass an diesen Scheiden seitliche, wohl differenzierte Lappen vorkommen und diese vermisse ich doch an den Blattbasen von *Hydrastis*. Selbst kleinere, öhrchenartig vorgezogene, obere Endigung der Scheiden hat man doch gewöhnlich nicht als Stipularorgane betrachtet; im übrigen hat es wenig Zweck, bei derartig schwankend umgrenzten Begriffen sich für die eine oder die andere Ausdrucksweise wohl gekannter Dinge besonders lebhaft zu erwärmen.

In den Achseln fast aller dieser Niederblätter ist ein grösserer oder kleinerer Achselspross nachweisbar. Sehr winzig ist er in der Achsel der untersten gebräunten Schuppe, Fig. 4 Kn^1. Man findet hier oft nur ein zu der Mediane der Schuppen transversal stehendes Primärblatt in der Gestalt einer zusammengedrückten dreiseitigen Kappe, deren Scheidenspalte genau der Mediane des Blattes gegenüber liegt. Es umschliesst den stark zusammengedrückten, einem flachen Bogenabschnitt gleichenden Vegetationskegel, an dem im nächsten Endwickelungszustande ein Blattprimordium auftritt; dieses liegt in der Scheidenspalte. Das kurze Niederblatt N^4, welches unmittelbar den drei grossen Niederblättern vorausgeht, trägt in seiner Achsel häufig einen schon recht weit entwickelten Spross, der bis über 1 cm Länge haben kann Kn^2. An ihm ist die Stellung der Blätter bezüglich der Hauptachse sehr gut zu verfolgen; sie stehen ebenfalls in regelmässiger Distichie und zwar ist die Ebene, welche den Spross in zwei symmetrische Hälften zerlegt (die Distichieebene), senkrecht zu derjenigen der relativen Hauptachse gerichtet.

In der Achsel des folgenden, des ersten von den grösseren Niederblättern, N^3, war ich n i c h t im stande, eine Knospe jemals nachzuweisen; das ist um so befremdlicher, als die folgenden beiden Niederblätter wiederum Achselsprosse besitzen, aber von einer ganz anderen Natur als die bisherigen. Sie stellen nämlich, wenn auch sehr kleine, nur 3—4 mm lange, so doch der Anlage nach vollkommen entwickelte Blütensprosse dar, sind also genau wie der Gipfelspross des ganzen Systemes gebaut; sie besitzen auf einem relativ langen Internodium emporgehoben zwei Laubblattanlagen und zwischen ihnen eine Blüte.

Jene vorher geschilderten Knospen, auch die grösste aus Niederblatt 4 (aus der kurzen Schuppe), sind im Gegensatz dazu reine Laubtriebe, bei denen ich einen freien Vegetationskegel nachweisen konnte. Die grösste Masse dieser Knospe ist ein langgestieltes Laubblatt mit nickender, wie ein Regenschirm zusammengeklappter Spreite, welches am Grunde eine scheidige Basis besitzt; die Scheidenflanken

übergreifen einander (Fig. 5) so dass der äussere Lappen weit über die Mediane herüberreicht. Die Scheide ist stark aufgetrieben; wird sie durch Abtragen der Flanken geöffnet, so findet sich noch ein Blatt darin, dann folgt ein drittes, sehr kleines, und endlich ein viertes, alle wieder in regelmässigster Distichie. In der noch am Grunde geöffneten Scheide des letzten Blattes liegt dann die glänzende, kleine Kugelkalotte (Fig. 6) des Vegetationskegels, welche offenbar, wie ich dies für viele Blätter mit scheidigen Basen, besonders instruktiv bei *Allium*, nachgewiesen habe, den vollkommenen Scheidenschluss verhindert. Diese Einrichtung ist notwendig für die spätere Entfaltung der Blätter, denn nur dadurch, dass in der Scheidenöffnung ein Körper vorhanden ist, kann später ein Blatt nach dem anderen die Scheide durchdringen.

Von diesen Knospen scheint immer nur ein Blatt sich laubig zu entwickeln und dieses ist dann das einzelne Blatt, das Grundblatt, welches bisweilen den blühenden Spross begleitet; an grösseren Rhizomen sind stets mehrere solcher Einzelblätter vorhanden; dieses ist also nicht als ein integrierender Bestandteil des blühenden Lichtsprosses anzusehen, so dass etwa ausser den beiden laubigen Stengelblättern noch ein an derselben Achse sitzendes Grundblatt, vielleicht an Stelle eines Niederblattes, entwickelt wäre, sondern es ist ein Teil eines von dem Rhizom oder dem Lichtspross erzeugten selbständigen, Seitensprosses.

Ich gehe nunmehr zur Schilderung der die Laubblätter und die Blüten tragenden Stengel über. Die beiden Blätter setzen, wie erwähnt, die Distichie in regelmässigster Weise fort und dem entsprechend sind auch die Basen der Blätter ebenfalls scheidig ausgebildet und umfassen die Achse (Fig. 7 u. 9). Das unterste L^1 aber umgreift sie viel weiter, wenn auch eine vollkommene Umfassung nicht mehr ganz zustande kommt, das zweite Laubblatt L^2 umfasst etwa $^2/_3$ des Stengels. Diese Umfassung muss aber genügen, um die Distichie noch ferner zu bedingen, denn das erste Blatt der Blütenhülle, S^1, liegt dem zweiten Stengelblatt diametral gegenüber. Bisweilen findet sich über diesen beiden Laubblättern noch ein drittes, stets kleineres, häufig verkümmertes und einfacher gestaltetes, sitzendes Laubblatt. Bower möchte dies für eine Bractee ansehen (possibly should be regarded as a bract). Ich sehe nicht recht ein, wozu er diese Unterscheidung zu machen geneigt ist. Unter Bracteen verstehen wir doch Deckblätter von axillären Blüten mit Hochblattnatur. Eine terminale Blüte kann also an und für sich keine Bractee besitzen. Wenn er dafür Bracteole oder Vorblättchen meinte, die ja bei endständigen Blüten vorkommen, so widerspricht einer solchen Annahme wieder die laubige Entwickelung des Blattes.

Normal ist die Blüte von *Hydrastis canadensis* dreigliedrig: dem einen Vorderblatt, d. h. dem auf das erste Laubblatt zugekehrten Blütenhüllblatt gegenüber liegen allermeist zwei weitere Blütenhüllblätter (Fig. 10 Diagramm). Die letzten beiden haben eine solche Stellung, dass ich die Vermutung einer Kontakturwirkung durch das Unterblatt bei (Fig. 7 CK) nicht unterdrücken konnte. Leider gelang es mir zuerst durchaus nicht, solche Zustände aufzufinden, die ein klares Bild über die bestehenden Kontaktverhältnisse gewährten. Jeder, der sich mit solchen Fragen beschäftigt hat, wird wissen, wie schwierig es oft ist, gerade die ersten Anlagen, die für diese Zwecke allein brauchbar sind, zu erhaschen. Endlich ist es mir in diesem Herbste gelungen, ein entsprechendes Präparat herzustellen, dessen Bild in Fig. 7a mit dem Zeichenprisma entworfen mitgeteilt worden ist. An ihm sieht man sehr deutlich, dass das erste Kelchblatt in die Vertiefung vor das Unterblatt L^1 zu liegen kommt; an dem Vegetationskegel VK bildet die Anlage des zweiten Laubblattes L^2 einen Hemmungskörper, welcher genau zwischen den beiden anderen Kelchblättern S^2 und S^3 gelegen ist.

Eine sehr bemerkenswerte Thatsache ist, dass sich an fast allen von mir untersuchten Lichtsprossen, welche den Abschluss der Winterknospe bilden und im Frühjahr austreiben, eine zweite Blüte findet. (Fig. g und Diagramm Fig. 10.) Da dieselbe wohl in den allermeisten Fällen nicht zur Vollblüte gelangt, sondern in der Form eines kleinen Knöspchens verkümmert, so hat sie sich bisher der Beobachtung zu entziehen gewusst, wenigstens kenne ich in der gesamten Litteratur keine Erwähnung ihres Vorkommens. Wir haben also hier einen Parallelfall zu jenem von mir festgestellten Verhältnis, dass die ziemlich zahlreichen scheinbar sterilen Lichtsprosse von *Paris quadrifolia* stets in der Mitte des Viererblattquirls ein kleines nicht zur Vollblüte kommendes Knöspchen bergen. Derartige Fehlschläge können natürlich nicht geahnt werden, niemand wird meinen, an den betreffenden Stellen eines entwickelten Sprosses nach Blüten suchen zu sollen; das Studium der Entwicklungsgeschichte allein kann in solchen Fällen die nötige Erkenntnis bringen.

Was die Orientierung der Blütenhülle anlangt, so liegen bei den beiden Blüten folgende Verhältnisse vor: wie schon erwähnt, hat die erste Blüte, welche zur vollen Entwicklung an dem Rhizomzweige gelangt, eine Orientierung, welche auf das Oberblatt als Kontaktkörper hinweist, sie liegt also zu ihm nach $\frac{1}{2}$ (d. h. ein Blatt liegt von ihm abgewendet, zwei aber sind auf dasselbe zugekehrt), oder hat zu dem Unterblatt jene Stellung, welche ich als die Normaldisposition einer dreigliedrigen Blüte bezeichne $\frac{2}{1}$. Die Unterblüte ist ein echter

Achselspross aus dem Unterblatt; dabei wirkt die Achse des Lichtsprosses als Kontaktkörper. Aus den oben angeregten Ursachen werden wir voraussetzen dürfen, dass vor diesem zwei Blätter mit seitlicher Stellung liegen und dass das dritte Blatt nach vorn auf das Deckblatt zufällt. Wenn also keine weiteren Nebenumstände vorhanden sind, so wird sich diese Blüte in der Normalstellung einer dreigliedrigen Blüte zu ihrem Deckblatte befinden, d. h. sie wird nach der Relation $\frac{2}{1}$ orientiert sein. Die Beobachtung lehrt, dass diese Deduktion zutrifft. (Fig. 10.)

In meinen Untersuchungen über den Blütenanschluss habe ich auch den Blütenpärchen trimerer Natur bezüglich der Orientierung der äusseren, dreigliedrigen Hülle meine Aufmerksamkeit zugewendet und habe gezeigt, dass die Elemente des Pärchens ausnahmslos spiegelbildlich orientiert sind, sobald sie von einer Seite betrachtet werden. Die zuerst entstehende Unterblüte findet in dem Vegetationskegel ihren Kontaktkörper und hat demgemäss 2 Hüllblätter nach rückwärts, ein Blatt nach vorn gewendet. Bildet sich nun der Vegetationskegel zu einer Blüte um, so hat diese in der Unterblüte einen Kontaktkörper, der bedingt, dass wiederum 2 Hüllblätter bei ihm sich befinden, ein einzelnes aber von ihm abgewendet ist; so liegt die Sache z. B. bei *Scilla sibirica* L.[1]). Der Sachverhalt ist nicht anders, wenn zuerst die Terminalblüte entsteht und eine zweite Blüte unter Kontakt mit derselben entwickelt wird; auch dann bildet sich ein Blütenpärchen mit der Orientierung, dass sich die paarigen Blätter gegenseitig berühren[2]). Wir können also den Satz aussprechen: wenn zwei trimere Blüten unter Wechselkontakt entstehen, so sind die paarigen Glieder der äusseren Hülle auf einander zugekehrt. Bei *Hydrastis canadensis* aber ist die Sache ganz anders: die beiden Blüten zeigen nicht symmetrische Lage zu einander, sondern von einer Seite betrachtet die gleiche: von dem Unterblatt aus gesehen haben sie beide die Stellung $\frac{2}{1}$, von dem Oberblatt aus betrachtet die Stellung $\frac{1}{2}$. Ich habe sehr viele Lichtsprosse von *Hydrastis*, die zwei Blüten mit dreigliedrigen Hüllen hatten, untersucht und immer das gleiche Verhältnis gefunden: darin liegt offenbar ein Gesetz. Wenn ich nun von demselben Gesichtspunkte aus, von der Feststellung der Kontaktverhältnisse, zwei geradezu entgegengesetzte Thatsachen, nämlich einmal die spiegelbildliche Orientierung der beiden *Scilla*-Blüten und andererseits die gleichsinnige Orientierung der beiden *Hydrastis*-Blüten ursächlich begründen kann, so sollte ich

---

[1]) K. Schumann, Blütenanschluss, Leipzig 1890, Taf. 1, Fig. 11 u. 12.

[2]) K. Schumann, l. c., Taf. 2, Fig. 16.

doch meinen, dass meiner Kontakttheorie immerhin einige Bedeutung zukommen dürfte.

Schwache Pflanzen, wie z. B. solche, die zum ersten Male nach 2 oder 3 Vegetationsperioden einen blühbaren Lichtspross bilden, entbehren der zweiten Blüten. Ganz dasselbe Verhältnis fand ich an den Blütensprossen aus der Achsel des vierten und fünften Niederblattes (N^4 u. N^5 in Fig. 8) einer kräftigen Lichtsprossanlage. Ich habe viele derselben untersucht und niemals die zweite Blüte konstatieren können. Da mir von ihnen eine grössere Zahl zur Prüfung vorlagen, als von den Endblütentrieben der Rhizomzweige, so konnte ich noch einige andere interessante Wahrnehmungen machen. Es ist bekannt, dass die Blüten von *Hydrastis* nicht immer 3 Hüllblätter besitzen, sondern bisweilen 4; ich habe ausserdem gefunden, dass in anderen Fällen nur 2 Hüllblätter entwickelt waren. Betrachten wir zunächst den letzten Fall und untersuchen wir, wie sich dann die Kontaktverhältnisse gestalten. Wenn meine Theorie Anspruch auf Beachtung machen soll, so muss sie auch dieses Verhältnis ursächlich begründen können. Ich habe eine Blüte mit dimerem Hüllkreise in Fig. 11 abgebildet. Ein Blick auf diese Zeichnung löst die Anomalie mit einem Schlage und führt sie wieder auf die Norm zurück: diese Blüte besitzt nämlich nur e i n begleitendes Laubblatt L^1. Die beiden Blütenhüllblätter S^1 und S^2 nehmen nunmehr ganz dieselbe Stellung ein wie an der Blüte mit trimerem Hüllkreis das laubige Oberblatt und das erste Hüllblatt, d. h. sie bilden mit dem Unterblatt ein dreigliedriges distiches System.

In Fig. 12 ist das Bild von einer viergliedrigen Blüte gegeben. Wenn die vier Organe auch nicht im Gleichgewicht entwickelt sind, so ist die Figur der Blüte doch gerade deswegen, weil das vierte Blatt S^4 derselben in verkümmerter Form auftritt, sehr instruktiv für unsere Betrachtung. Die Blüte macht bei oberflächlicher Betrachtung durchaus den Eindruck, als ob sie eine trimere Hülle besässe. Auffällig ist nur, dass zwischen den paarigen Blättern eine kleine Lücke vorhanden ist und diese wird von dem kleinen Blättchen S^4 ausgefüllt.

Vergleichen wir nun die Blüte von *Hydrastis* mit der einer Monocotylenblüte, welche einen äusseren trimeren Hüllkreis hat, so fällt sogleich ein Unterschied in die Augen. Bei diesen liegt die Entstehung aus der Achsel eines Blattes entsprechend das unpaare Blatt stets innen und wird von den paarigen Blättern übergriffen. Die Terminalblüte von *Hydrastis* dagegen hat, wiederum der Anlage gemäss, das unpaarige Blatt aussen, welches mit seinen Rändern die gegenwendigen Flanken der paarigen Blätter umfasst. Wir können die Anlage der trimeren Monocotylenblüte absteigend, die der *Hydrastis*-

Blüte aufsteigend nennen. In dieser Hinsicht schliesst sie sich an die Blüten der verwandtschaftlich offenbar nahestehenden *Cruciferen* und *Capparidaceen* an, welche ihre Kelche ebenfalls aufsteigend ausgliedern. Das vierte Blatt in der Hülle von *Hydrastis* nimmt dann die ganz entsprechende Stellung ein: an dem Platz, welcher von dem ersten Blatt am weitesten entfernt zwischen den paarigen Blättern freibleibt; also auch dieses Blatt gliedert sich in aufsteigender Folge aus.

Eine sehr rätselhafte Erscheinung ist die, dass an den Lichtsprossen die Achsel des Niederblattes N^3 stets leer ist. Ich bin nicht im stande, für dieselbe eine Erklärung zu geben; ob man es überhaupt vermag, steht dahin, ich möchte aber doch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die Untersuchung der Entwicklungsgeschichte oft überraschende Thatsachen an das Licht fördert. Vielleicht kann man die ursächlichen Bedingungen dafür, dass in der Achsel dieses Blattes kein Seitenstrahl erzeugt wird, doch ermitteln, wenn Material in genügender Menge vorliegt und die richtigen Entwicklungszustände gefunden werden.

Was nun die Form der Sprossverkettung in den Rhizomen anbetrifft, so wird aus Fig. 4 klar, dass die Fortsetzungsknospe aus der Achsel vom Niederblatt N^4 hervortritt. Da bei ihr, wie bei allen Seitensprossen von *Hydrastis*, die Primärblätter zum Tragblatt transversal stehen, so fallen die auf einanderfolgenden Achsen aus der Symmetrale der Mutterachse heraus und die polypedische Form[1]) des Sympods ist bedingt: es kann also nur eine Wickel oder Schraubel in Frage kommen. Ich habe oben an einer Droge gezeigt (Fig. 1 und 2), dass eine entschiedene Neigung zur Schraubel vorliegt, dass aber Umsetzungen, also Tendenz zur Wickel nicht fehlen. Ob sich genügende Momente finden lassen, welche das Auftreten der einen oder der anderen Form ursächlich erklären, bin ich wegen Mangels an Material nicht zu sagen im Stande. Auch diese Frage könnte für einen Fachgenossen, der in der glücklichen Lage ist, über unbeschränkte Mengen der Pflanze zu verfügen, einen dankbaren Gegenstand der Untersuchung bilden.

Wenn der Lichtspross seine Früchte entwickelt hat, bleibt er noch bis in den Frühherbst grün, endlich aber stirbt er bis zum Grunde ab und hinterlässt nach dem Abbruch die bekannte gelbe Siegelnarbe an der Spitze des Zweigstummels, welche der Pflanze den Namen gold seal verschafft hat. Von dem gleichen Schicksal werden dann auch die grösseren Niederblätter ereilt, sie bröckeln endlich ab und hinterlassen an dem Stummel ringförmige Narben. Die vollkommen ungeschützten Lichtsprosse in ihren Achseln müssen zweifelsohne zu Grunde

---

[1]) K. Schumann in Englers Jahrb. XXIII. 569.

gehen, so dass hier scheinbar nutzlose Organkomplexe vorliegen werden, wie die Blütenknospen in der Mitte der Blattviererquirle an den scheinbar sterilen *Paris*-Trieben. Ueber die sonstige etwaige Bedeutung dieser Sprosse habe ich leider keine Erfahrungen sammeln können. Es ist nicht wahrscheinlich, dass sie wirklich vollkommen belanglos seien; wahrscheinlich treten sie in Thätigkeit, wenn durch irgend einen Zufall der Endtrieb des Rhizomzweiges einen Schaden genommen hat, doch ist auch diese Vermutung erst durch sorgfältige, womöglich experimentelle Prüfung zu bewahrheiten.

Wir haben gesehen, dass für die Propagation der Pflanze auf vegetativem Wege durch die Anlage von Seitenknospen aus den Achseln der beiden untersten Nebenblätter reichlich gesorgt ist. Diese aber können die ausserordentlichen Mengen von Sprossanlagen an einem Rhizom nicht genügend erklären. Ausser ihnen erscheinen sicher an dem durch sekundäres Dickenwachstum vergrösserten Rhizom noch reichliche Adventivknospen. Diese Thatsache tritt am augenfälligsten zu Tage durch die Wahrnehmung, dass auch die an den Laufwurzeln entstehende Brut sehr bald adventive Knöspchen in Menge treibt. In Fig. 3 sieht man, dass ein noch junges Körperchen dieser Art, welches bis zur Grösse einer Erbse herangewachsen ist, nicht bloss die Höcker von zahlreichen Wurzelanlagen, sondern auch schon von vegetativen Sprossen adventiver Natur in Menge zeigt.

Hydrastis canadensis gedeiht in unserem Klima ganz vortrefflich, sie bringt jedes Jahr im königlichen botanischen Garten von Berlin reichlich Samen und vermehrt sich ausgiebig auf vegetativem Wege, deshalb that Pohl schon in seiner Abhandlung Recht daran, ihren Anbau zu empfehlen.[1] Sie würde in unseren Laubwaldungen mit humösem, lockerem Boden und genügender Feuchtigkeit, welche mit *Digitaria, Lathraea, Pulmonaria, Paris* bestanden sind, sich selbst überlassen, ausgezeichnet gedeihen. Nach Bower giebt es keinen grösseren Feind für sie als die Berasung des Bodens; Oertlichkeiten, welche also im Sommer mit Gräsern bestanden sind, müssen als ihre Anzuchtsplätze vermieden werden. Da sie nach ihrer Anpflanzung keiner weiteren Pflege bedarf, als dass etwa ihre Konkurrenten im Zaume gehalten werden müssen, so würde sich vielleicht ein Versuch nicht unlohnend erweisen, wenn durch die planlose Vertilgung der Pflanze an vielen Oertlichkeiten in den Vereinigten Staaten Amerikas der Preis für die Droge ein fortdauernd sich steigender werden sollte.

Bezüglich der systematischen Stellung, welche von Pohl sehr ausführlich besprochen worden ist, möchte ich doch diesem nicht durch-

---

1) Pohl l. c. 12.

aus folgen. Er erkennt die nächste verwandtschaftliche Beziehung der Gattung in *Thalictrum* wegen der Hinfälligkeit des Perigons, der Vielheit der Stempel, des Berberingehalts und des ausdauernden Rhizoms. Das letzte Merkmal kann doch wohl überhaupt nicht in Betracht kommen, denn eine Grundachse kommt allen *Ranunculaceae*, welche Erdbewohner sind, zu, mit Ausnahme der einjährigen Pflanzen. Die allermeisten *Thalictren* sind aber Stengelgrundperennen und nicht Geophyten in dem Sinne, dass sie den grössten Teil ihrer Entwicklung bis zur Blüte unterirdisch durchmachen. Der Abfälligkeit der Blütenhülle möchte ich auch keine so erhebliche Bedeutung zuschreiben, denn es giebt *Thalictren*, wie die Arten mit grossen Hüllblättern (*Th. anemonoides* Mchx., eine häufige Pflanze in den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas, *T. orientale* Boiss. und *T. tuberosum* L. in Südwest-Europa u. a.) bei denen die Hüllblätter sehr lange erhalten bleiben. Die Vielheit der Stempel hat ja geradezu der Ordnung den Namen *Polycarpicae* gegeben und *Hydrastis* kommt auch der Charakter zu; aber bei *Thalictrium* ist die Zahl der Karpelle in der Regel gering. Der Berberingehalt kann als Zeiger der Verwandtschaft auch nicht dienen, denn er kommt sicher bei weitem nicht allen Arten von *Thalictrum*[1]) zu und diejenigen *Ranunculaceae*, welche Berberin enthalten, also *Coptis*, *Xanthorrhiza* sind gewiss, namentlich die letztere nicht mit *Hydrastis* verwandt. Ausserdem ist doch dieser Stoffe wegen des Vorkommens in anderen Familien als Indikator für die Verwandtschaft nicht besonders empfehlenswert. Dagegen erkenne ich in den Hauptgrundzügen der Prantl'schen Einteilung doch mehr als einen Bestimmungsschlüssel, ich halte die Obergruppen der Familie im ganzen für gut natürlich abgegrenzt. Nur meine ich, dass die Gruppe der *Paeonieae* nicht natürlich ist insofern, als sie neben *Paeonia*, einem ausgezeichneten Typus, noch *Glaucidium* und *Hydrastis* umfasst. Diese beiden sollten zusammen herausgehoben werden und die eigene Tribus der *Hydrastideae* A. Gray bilden. Wachstum und morphologischer Sprossaufbau stimmen in beiden so weit überein,[2]) dass sie offenbar zusammen eine natürliche Gruppe bilden, ausserdem heben sie sich durch die einfache Blütenhülle von der dichlamideischen der *Paeonia* vollkommen scharf ab. Auch die Ausbildung eines Discus bei *Paeonia* entfernt diese Gattung so weit

---

1) Mir ist überhaupt kein *Thalictrum* bekannt, das Berberin enthält, ich will aber nicht behaupten, dass es nicht Arten gäbe, in denen es vorhanden ist.

2) Wir werden sogleich unten bei der Besprechung über die zweite Art von *Hydrastis* noch eine überraschende Erfahrung machen, welche diese Uebereinstimmung erhärtet.

von ihnen, dass ich in ihr die am höchsten entwickelte Gruppe der *Ranunculaceae* sehen möchte.

In der Litteratur wird noch eine zweite Art von *Hydrastis* erwähnt, welche aus Japan stammt, *H. jezoensis* Sieb. Wie Pohl[1]) den berechtigten Wunsch hatte, näheres über die Pflanze in Erfahrung zu bringen, so hielt ich es für angemessen, zur Vervollständigung dieser Untersuchung, die Art zu berücksichtigen. Pohl konnte dieselbe nicht erlangen. Ehe ich einen Versuch machte, sie mir zu verschaffen, ging ich erst der Geschichte dieser Art nach. Sie wird zuerst von Miquel[2]) in seinem Prodromus florae japonicae und zwar am Schlusse erwähnt, wo er von allerhand Herbarien japanischer Sammler handelt. Er zählt dort auch den Bestand einer Pflanzensammlung auf, welche den Titel hat: Herbarium medici Jedoensis probabiliter in insula Jeso et Nipon boreali collectum. Wir haben es also hier mit den Pflanzenschätzen eines Arztes aus Jedo, oder wie die Stadt gegenwärtig genannt wird, aus Tokio zu thun. Unter den in dem gebundenen Buche befindlichen Gewächsen wird nun auch die zweite Art der Gattung *H. jezoensis* Sieb. ms., erwähnt. Znnächst sei hier bemerkt, dass als Autor nur Siebold zu nennen ist, obgleich in der Regel dieser mit Zuccarini kopuliert genannt wird. Bei einer Pflanze, für die nur ein Manuskriptname Siebold's vorliegt, kann selbstredend nur dieser als verantwortlicher Autor hinzugefügt werden; Zuccarini aber hat mit der ganzen Sache nichts zu thun. Nach Miquel finde ich die Pflanze nur noch bei Franchet und Savatier, Flore du Japon, S. 9 erwähnt.

Der Verfasser des Prodromus Florae japonicae giebt von der in Rede stehenden Art folgende Beschreibung: Specimen mancum defloratum; folia ab *Hydrasti canadensi* L. nullo modo diversa, sed carpella 2 tantum adsunt nec plura adfuisse crederem, et haec basi inter se connata; stigmate sessili crasso profunde sulcato lobis singulis quasi semilunaribus adnatis extus papillosis; nequaquam apex ovarii styliformiattenuatus. An itaque genere distincta?

Als ich nun diese Diagnose las, war bei mir kein Zweifel, dass sich Miquel hier, durch eine vielleicht schnelle Durchbestimmung einer Sammlung von der Hand Siebold's verführt, wie nicht gerade zu selten, geirrt hat. Der wesentlichste Charakter in der Gattung *Hydrastis* ist eben die Polymerie der Carpelle, die vollkommen unter sich frei sein müssen. Eine Pflanze, welche zwei und noch dazu am Grunde verwachsene Fruchtblätter aufweist, kann niemals eine Art von *Hydrastis* sein. Der letzte Charakter ist aber zu bezeichnend, als dass er mir

---

[1]) Pohl l. c. 4.

[2]) Miquel in Annal. mus. Lugd.-batav. III, 205.

nicht das Hilfsmittel an die Hand gäbe, um die Pflanze, welche Siebold vorlag, selbst ohne dass ich sie gesehen habe, zu bestimmen; es giebt nur ein Gewächs, welches das Merkmal mit einem wirklich an *Hydrastis* erinnernden Habitus verbindet, das ist *Glaucidium palmatum* Sieb. et Zucc.

Als ich im Berliner Herbarium das Paket aufschlug, in dem sich die Art befindet, trat mir eine Pflanze als erste entgegen, welche eine Blüte mit abgefallenen Hüll- und Staubblättern zeigte; an ihr waren die beiden am Grunde verwachsenen und spreizenden Carpelle so klar und deutlich zu sehen, dass die Diagnose auf die Pflanze passte, als wäre sie von ihr abgeschrieben. Dazu kommt noch, dass *Glaucidium palmatum* genau die Oertlichkeiten einhält, welche von *Hydrastis jezoensis* gefordert werden: sie gedeiht in schattigen, humösen Laubwäldern des nördlichen Teiles von Nipon und bei Hokodade auf Jezo. Ein eigentümliches Spiel des Zufalles ist, dass die Gattung *Glaucidium* von demselben Autor aufgestellt worden ist, der auch die *Hydrastis jezoensis* gemacht hat; bei jener hat allerdings Zuccarini hilfreich zur Seite gestanden.

II. Podophyllum peltatum L.

Diese Pflanze scheint schon von Alters her den Ureinwohnern der Vereinigten Staaten als ein wirksames Heilmittel bekannt gewesen zu sein; auf ihre kathartischen Wirkungen machte Barton 1798 aufmerksam; 1820 wurde sie in die United States Pharmacopoeia, 1864 in die englische Pharmakopoe und neuerdings auch in das deutsche Arzneibuch aufgenommen.

Die auffallend schöne und stattliche Staude ist in schattigen Laubwäldern mit humösem Boden auf der Ostseite Nordamerikas zu Hause; sie bewohnt die Länder an der Hudsons-Bai und geht bis New-Orleans und Florida. Sie ist im Volke unter dem Namen *May apple, Wild Limon* oder *Mandrake* (d. h. *Mandragora*) wohl bekannt, da ihre gelben, weichen Beerenfrüchte essbar sind. Eine bemerkenswerte Thatsache ist, dass ihre sämtlichen Verwandten in Formosa, China und auf dem Himalaya heimisch sind. In dieser Gattung wiederholt sich demgemäss die auch sonst mehrfach wahrgenommene Erscheinung, dass die nächsten Verwandten aus amerikanischen Geschlechtern mit Ueberspringung des Westens von Amerika erst wieder in den östlichen Gebieten von Asien auftreten; ich erinnere an die Bignoniaceengattungen *Camptis* mit *C. radicans* (L.) Seem., die von Illinois bis Florida vorkommt und *C. grandiflora* (Thbg.) K. Sch. aus Japan, *Catalpa* mit *C. bignonioides* Walt., welche mit jener gleiche Verbreitung hat,

während *C. Kaempferi* Sieb. et Zucc. und *C. Bungei* C. A. Mey. in Japan und China gedeihen, ferner an *Liriodendron* mit *L. Tulipifera* L., von welchem in China ein Vertreter gefunden wurde, der spezifisch kaum zu unterscheiden ist; auch *Mitchella* und *Panax*, sowie *Liquidambar* und die mit *Podophyllum* am nächsten verwandten *Jeffersonia* und *Diphylleia* schliessen sich hier an. Beiläufig sei erwähnt, dass sich diese scheinbare Anomalie in der geographischen Verbreitung durch die Wanderung der betreffenden Geschlechter von einem gemeinschaftlichen arktischen Ausgangspunkte unter dem Drucke der Temperaturabnahme vor der Eiszeit völlig befriedigend erklären lässt.

Auch *Podophyllum peltatum* ist ein Geophyt von der Natur der *Hydrastis*, denn die ganze Entwicklung der Lichtsprosse vollzieht sich unter der Erde; wenn dieselben hervortreten, sind sie in allen Teilen bis zur Entfaltung fertig. In der Tracht sind sie auch von einer frappanten Aehnlichkeit mit den Lichtsprossen von *Hydrastis* und die Durchdringung des Bodens geschieht in ganz ähnlicher Weise. Areschoug[1]) hat von der Pflanze eine sehr anschauliche Abbildung gegeben, die uns zeigt, wie an dem blühenden Lichtsprosse und dem Grundblatte die Spreiten einem zusammengeklappten Regenschirm ähnlich nach unten geschlagen sind. Bei dem Blatte ist die kuppelförmige verdickte Anheftungsstelle, bei dem blühenden Sprosse die Spitze der freien Blütenknospe der Bohrapparat, welcher den Weg bahnt. Ein Unterschied gegen *Hydrastis* liegt nur in sofern vor, als Spross und Blatt nicht nutieren und dass die Blütenknospe nicht umhüllt ist (Areschoug's Fall B, b.) Der Lichtspross trägt stets nur 2 Blätter von mehr schildförmiger Gestalt, welche aber nicht auffallend ungleich hoch inseriert sind, sondern beinahe auf derselben Höhe stehen. Die länger gestielte Blüte sitzt also gleichsam auf dem Grunde einer Gabel, welche von den beiden Blattstielen gebildet wird. Im nächsten Hefte des von Herrn Prof. A. Meyer und mir herausgegebenen Atlasses der Arzneipflanzen wird eine Abbildung veröffentlicht werden, welche dies Verhältnis zur Anschauung bringt. Das häufig entwickelte Grundblatt hat eine noch mehr schildförmige Gestalt wie die Laubblätter der blühenden Sprosse, doch bleibt die Anheftung des Blattstieles immer noch stark exzentrisch.

Wenn bis hierher die Uebereinstimmung mit *Hydrastis* auffällig genannt werden muss, so hört sie im übrigen auf; schon die Blüte ist sehr verschieden gestaltet, worüber unten noch näher zu berichten sein wird; viel grösser aber ist der Unterschied bezüglich der Grundachse. Diese ist nämlich ein weithin kriechendes Rhizom (Fig. 14), das in

[1]) Areschoug l. c. 23. Jahrg. 4.

seiner Gesamtausdehnung oft 1 m Länge und darüber erreicht: es hat einen Durchmesser von 6—7. seltener von 8—10 mm, ist aussen mit einer sehr dünnen. braunen Rinde bekleidet und im Innern weiss. Eine gewisse Aehnlichkeit mit den kriechenden Grundachsen einzelner Monocotyledoneen ist nicht zu verkennen. namentlich wird man an eine solche von *Paris* erinnert. nur dass sie stärker ist. Das Rhizom ist durch regelmässig wiederkehrende Verdickungen. die auf der Oberseite siegelartige Abbruchsnarben tragen. in Glieder geteilt. die einem Jahreswachstum entsprechen. Die Abbruchsnarben sind die Stellen. an welchen die blühenden Lichtsprosse angeheftet waren; sie sind kreisrund. haben etwa 1 cm im Durchmesser und sind mit unregelmässig gestellten Punkten überstreut. welche die Abbruchsstellen der nach Monocotylen-Art den ganzen Stengel durchziehenden Leitbündel darstellen. Auf der Ausdehnung eines Jahresgliedes bemerkt man in Abständen von 1.5 bis 2.5 cm Narben. welche die ringförmigen Insertionskurven von Niederblättern sind: über die gegenseitige Stellung derselben zu einander kann man an dem Rhizom kaum ein klares Bild gewinnen. wir werden aber später diese Unvollkommenheit aus anderen Wahrnehmungen zu beseitigen wissen. Das Rhizom verzweigt sich und zwar stets in der unmittelbaren Nähe der verdickten Stellen unter der Abbruchsnarbe. wobei nach meinen Beobachtungen immer nur ein Seitenast entwickelt wird. An denselben Orten treten auch nach unten gehend die ziemlich zahlreichen kräftigen Haftwurzeln hervor. die auf dem übrigen Teile eines Jahrestriebes fehlen oder wenigstens nur in geringer Zahl erscheinen.

Das auslaufende Ende des Rhizomes im Spätsommer und Herbst. also das Produkt der Vegetation nach der Vollblüte und Fruchtbildung wird durch eine Knospe (Fig. 14 Kn) abgeschlossen. Sie ist kegelförmig. ein wenig hornartig gekrümmt. weiss umscheidet und hat eine Länge von 2—2,5 cm. Um uns nun über die Lage der Blätter. welche von Niederblattnatur sind und scheidig die Knospe umfassen. ein klares Bild zu verschaffen. wollen wir durch die Knospe von der Spitze bis zur Basis eine Ebene legen. welche so verläuft. dass auch das letzte Jahresglied des Rhizoms in zwei Hälften. eine rechte und eine linke zerlegt wird. Wir wollen diese Ebene. den Hauptschnitt durch das Rhizom nennen. Man findet nun. dass die Knospen nicht alle gleiche Zusammensetzung haben. Eine kleinere z. B.. welche ein Grundblatt von der Natur desselben Organes wie bei *Hydrastis* allein umschloss. zeigte nur 3 scheidige Niederblätter. deren Medianen. also die von der Spitze nach dem Grunde des Blattes senkrecht gezogene Linie. mit dem Hauptschnitt zusammenfielen. Diese 3 Blätter sollen wieder von unten nach oben gezählt die Buchstaben N^3, N^2 und N^1 führen. wobei also

N^3 das äusserste ist. Sie bilden zusammen ein regelmässiges distiches System, das mit N^3 beginnt und mit N^1 schliesst. Die Lage der Blätter wird dadurch genau bestimmt, dass N^3 bodensichtige Stellung hat; es ist also bei der gerade gestellten Knospe nach vorn gerichtet; wenn die letztere von der Stirnseite betrachtet wird, ist es von dem Jahresgliede abgewendet. Das zweite Niederblatt, N^2, steht gegenüber auf der Nackenseite der Knospe, das dritte N^1 liegt vor N^3.

Grössere Knospen, welche einen blühenden Lichtspross bergen, besitzen noch 2 weitere Niederblätter (Fig. 14 und 15 N^4 und N^5), nämlich zu äusserst ein kurzes, schuppenartiges Blatt N^5, das nur die halbe Höhe der Knospe erreicht, also etwa 1 cm lang ist und ein zweites N^4, dessen Spitze das obere Viertel derselben berührt. Die Lage dieser Blätter weicht von denjenigen der Niederblätter N^3—N^1, welche wieder die inneren Hüllen der Knospen bilden, vollkommen ab. Ihre Medianen fallen mit dem Hauptschnitt nicht zusammen, sondern schneiden denselben rechtwinklig, wobei ich allerdings dahin gestellt sein lassen will, ob der Winkel nicht ein wenig vom rechten abweicht: sehr gross ist dieser Richtungsunterschied keinesfalls, es ist eben an organischen Körpern nicht immer möglich, mit mathematischer Genauigkeit derartige Feststellungen vorzunehmen; jedenfalls habe ich den Eindruck gehabt, dass die Medianen von N^5 und N^4 wohl genau in der Mitte der Seitenflanken des Knospenkegels liegen. Die inneren Niederblätter N^3—N^1 umschliessen dann den Lichtspross.

Als ich die Blätter N^5—N^1 nach und nach abtrug, fand ich in den Achseln der Niederblätter N^5 und N^4 keine Neubildungsherde; wohl aber macht sich ein solcher sehr auffällig bemerkbar in der Achsel des im Hauptschnitt gelegenen Blattes N^3 (Fig. 15 Kn. Fig. 16 und 17 Kn). Hier liegt eine grosse 2 mm hohe und 3—3,5 mm breite Knospe, deren Umgrenzungslinie einen Kreisabschnitt darstellt. Sie hat die Gestalt eines am Rücken ganz flachen, an der Stirnseite sanft gewölbten, weissen Höckers, von dessen Scheitel eine sanft gekrümmte Kurve bis auf den Grund herabläuft. Diese Knospe ist die erste Anlage des Fortsetzungssprosses des Rhizomes für das nächst folgende Jahr. Wenn also die hornförmig gekrümmte, grosse Knospe im Frühjahr ihren Lichtspross ausgetrieben haben wird, dann wird sich die kleine Knospe anfangen zu dehnen, die gestauchten Internodien werden gestreckt, aus ihr wird ein Jahresglied des Rhizomes, dessen Ende sich wieder zu einer Knospe von hornförmiger Gestalt umbildet; sie schliesst dann abermals einen Lichtspross ein, der für den Frühling 1899 bestimmt ist. Das Niederblatt N^3 birgt aber in seiner Achsel dann die Knospe des Fortsetzungssprosses für das Jahr 1900.

Diese Art der Sprossausgliederung ist ebenfalls eine sympodiale, die Verknüpfung der einzelnen Meritallien oder Achsenstücke ist aber von der Form, welche uns bei *Hydrastis* begegnete, ganz verschieden. Dort waren die Blätter, deren Achseln die Fortsetzungssprosse erzeugten, zu den Deckblättern immer transversal gestellt, die einzelnen Sprossglieder lagen rechtwinklig zu einander; sie fielen aus dem Hauptschnitt der Mutterachse heraus, also lagen die aufeinander folgenden Hauptschnitte in verschiedenen Ebenen, wir hatten ein polypedisches Sympodium vor uns. Bei *Podophyllum* liegt das Blatt, aus dessen Achsel der Fortsetzungsspross erscheint, in dem Hauptschnitte der Mutterachse, demzufolge befinden sich alle Meritallien oder Sprossglieder des Sympodiums in einer Ebene, die mit dem Hauptschnitt zusammenfällt: wir haben ein monopedisches System vor uns. Die Form desselben kann also nur eine Sichel oder Fächel sein; da aber der Fortsetzungsspross unter allen Umständen immer bodensichtige Lage, der Disposition von N^3 entsprechend hat und niemals aus dem Blatte auf der Nackenseite der Knospe sich entwickelt, so ist dieses Sympod eine Sichel.

Diese Art des sympodialen Aufbaues eines Rhizomes ist für die Dicotyledoneen bisher nur in sehr vereinzelten Fällen bekannt gewesen[1]; Sichel sowohl als Fächel kommen fast nur bei den Monocotyledoneen vor und hier ist die erstere in den kriechenden Rhizomen von *Carex, Potamogeton* u. s. f., bei denen der Fortsetzungspross aus einem bodensichtigen Blatte disticher Systeme hervortritt, längst bekannt. Das Auftreten der Sichel ist bei *Podophyllum* um so bemerkenswerter, als auch sonst manche Andeutungen an die charakteristischen Merkmale der Monocotyledoneen unverkennbar sind; sowohl in dem trimeren Blütenbau, als in der Anordnung der Gefässbündel im Stengel des Lichtsprosses kann man wohl Anklänge wahrnehmen, die ja auch in den verwandten Familien der *Ranunculaceae* und *Nymphaeaceae* nicht ganz fehlen. Erhöht werden diese Beziehungen noch durch den Bau der Fortsetzungsknospe für das nächstfolgende Jahr.

Schon die Form derselben stimmt vollkommen mit derjenigen überein, welche die Monocotyledoneen fast regelmässig aufweisen. Ich habe die Umgrenzungslinie mit einem Kreisabschnitt verglichen und habe gesagt, dass vom Scheitel eine sanft gekrümmte Linie an der Stirnseite bis zum Grunde herabläuft (Fig. 18). Durch den letzten Charakter erweist sich schon das erste Blatt der Knospe als ein adossiertes Vorblatt, dessen eine Flanke die andere übergreift. Wird dasselbe abgetragen, so bemerken wir wieder ein scheidiges Blatt (Fig. 19), dessen Spalte an der einen scharfen Flanke herabläuft.

[1]) K. Schumann, Morphologische Studien I. 68.

Dann folgt ein drittes Blatt (Fig. 20), das seine Scheidenöffnung fast diametral gegenüber auf der anderen Seite der Knospe gelegen zeigt und endlich ein viertes, wiederum mit dem zweiten Blatt gleichsinnig angeordnetes (Fig. 21), durch welches der Vegetationskegel VK hindurchblickt. Wie viele concordant angereihte Blätter an der fertigen Knospe das distiche Blattsystem zusammensetzen, vermag ich nicht anzugeben, doch scheinen ihrer nach den Narben an dem Jahresgliede des Rhizomes ohne das adossierte Vorblatt 5 zu sein. Die Niederblätter N^5 und N^4 an der grossen Knospe beschliessen dann dieses System; denn dass dieses seine Symmetrale, d. h. die Ebene durch die Medianen der Elemente, wie N^5 und N^4 senkrecht zum Hauptschnitt des Rhizomes gelegen hat, geht aus meiner Beschreibung der Fortsetzungsknospe des nächstfolgenden Jahres deutlich hervor.

Wir haben also bezüglich der Blattanreihung eine Umsetzung in der Richtung der Symmetrale: von N^{10}—N^4 liegt die Symmetrale der Blätter senkrecht zum Hauptschnitt, in N^3—N^1 fällt sie mit diesem zusammen. An dem Lichtspross tritt nun abermals eine Umsetzung auf, denn die beiden Blätter, welche sich unterhalb der Blüte befinden, stehen wieder rechts und links vom Hauptschnitt durch die Knospe, bezw. durch das Rhizom. Das Blatt N^1 trägt nun in seiner Achsel ebenfalls eine Knospe (Fig. 15 Kn^1). Diese hat aber nicht wie die Fortsetzungsknospe des Rhizomes eine bodensichtige Stellung, sondern befindet sich seitlich, sie divergiert zu jener um einen Winkel von fast 90^0. Eine kleine Abweichung von der genau seitlichen Stellung ist sicher vorhanden, aber grösser ist ebenso entschieden der Richtungsunterschied gegen die Fortsetzungsknospe des nächstfolgenden Jahres.

Man kann nicht leugnen, dass diese Anordnung der Sprossanlagen sehr zweckmässig ist, denn die zweite Knospe ist eine Bereicherungsknospe des Rhizomes, sie ist es, welche die Verzweigung desselben einleitet. Wenn sie nun streng median aus der Achsel des Blattes N^1 hervorginge, so müsste sie beim Austreiben mit dem Fortsetzungspross, dessen Knospe in unmittelbarer Nähe unter ihr gelegen ist, in Kollision geraten. Die Knospe des Bereicherungssprosses hat mit ihrer entschieden seitlichen Lage unbedingt eine extraxilläre Stellung, denn ihr Tragblatt liegt in dem Hauptschnitte, wie die Blätter N^3—N^1 überhaupt. Auch diese Thatsache ist von Interesse, denn extraxilläre Sprosse gehören durchaus zu den ungewöhnlichen Erscheinungen. Die ursächliche Begründung der extraxillären Stellung liegt entschieden in der Platzfrage. Die Fortsetzungsknospe des Sympods wird früher angelegt als jene Knospe des Bereicherungssprosses; eng umspannt von ihrem scheidigen Deckblatt wird sie gegen die Achse

gepresst, das geht aus ihrer Form hervor. Die seitliche Lage der zweiten oberen Knospe zwischen der Fortsetzungsknospe und der Blattflanke bietet dieser also viel günstigere Anlagebedingungen als die streng mediane.

Aehnliche Abweichungen von extraxillärer Lage mögen wohl auch sonst bei ähnlich organisierten Rhizomen vorkommen, mir sind sie freilich noch nicht begegnet. Ich möchte indess auf ein zwar verschiedenes, aber doch vergleichbares Verhältnis aufmerksam machen. Die Rhizome des Salomonssiegels sind als Demonstrationsobjekte für die Ausbildung der Sympodien sehr empfehlenswert. Trotzdem, dass wohl schon hunderte durch die Hände der Botaniker gegangen sind, ist doch eine Eigentümlichkeit derselben bisher übersehen worden. Die Niederblätter von weisser Farbe und schuppenförmiger Gestalt sind so angeordnet, dass ihre Symmetrale zum Hauptschnitt des Rhizomes durch die Endknospe rechtwinklig gelegen ist. Die Laubblätter am Lichtsprosse halten die gleiche Stellung, wie die Schuppen ein. In der Nähe der knotenförmig angeschwollenen Stellen, dort wo die Siegelmarken der abgeworfenen Lichtsprosse stehen, treten Bereicherungsknospen hervor, die also ziemlich oder ganz genau axilläre Stellung zeigen.

Wie bei *Podophyllum* liegt nun der Fortsetzungsspross des Rhizomes wieder bodensichtig und bedingt die Sichelform des Sympods. Da nun aber alle Blätter Flankenstellung an der Grundachse inne halten, so muss die Fortsetzungsknospe unbedingt aus der Flanke des Blattachselgrundes hervortreten und kann nicht echt axillär sein. Während also bei *Podophyllum*, die Fortsetzungsknospe echt axillär, die Bereicherungsknospe (Fig. 15 Kn[1]) extraxillär steht, liegt bei *Polygonatum* der Fall gerade umgekehrt. Man hat auch hier zu beachten, was ich oben schon über das Rhizom von *P. commutatum* sagte, dass man an kultivierten Pflanzen genau die Lage der Siegelmarken kontrolliert. So fand ich einmal die Fortsetzungsknospe zenithwärts gerichtet. Die nach unten gewendete Stellung der Siegelmarken bewies mir aber, dass das Rhizom beim Umlegen der Pflanze verkehrt eingesenkt worden war.

Bemerkenswert ist an der Knospe von *Podophyllum* noch, dass das Niederblatt N^2, wie es scheint, niemals in seiner Achsel einen Neubildungsherd hervorbringt. In diesem Punkte herrscht eine Uebereinstimmung mit der Winterknospe von *Hydrastis*. Eine ursächliche Begründung für den Ausfall bin ich weder hier noch dort zu geben im Stande gewesen.

Podophyllum hat gerade wie *Hydrastis* Vegetationsprodukte aus dem Rhizom von zwiefacher Natur; bei der vollkommensten Entwicklung

erscheint ein Lichtspross, der in die Blüte aufgeht, aus minder kräftigen Knospen entsteht nur ein Grundblatt. Auch bei *Podophyllum* ist dieses nicht etwa einfach ein Laubblatt an einer der blühenden Hauptachse, sondern das einzige entwickelte Blatt einer besonderen Achse, deren Vegetationskegel mit noch 1—2 anderen Laubblättern von der Scheide jenes Blattes umschlossen in der Erde sitzt.

Die äussere Uebereinstimmung in der Tracht der Lichtsprosse von *Podophyllum* und *Hydrastis* ist so auffallend, dass mir auch der Gedanke kam, in der Disposition der Blütenhüllelemente dürften ebenfalls Uebereinstimmungen nachzuweisen sein. Als ich nun die im Frühjahre entwickelten, ziemlich zahlreich blühenden Lichtsprosse an den Pflanzen des Königlichen botanischen Gartens von Berlin daraufhin prüfte, konnte ich keine Analogien nachweisen. Ich fand 8—9 gleich ausgebildete Blütenhüllblätter, in denen ich Beziehungen zu der di-tri-od-tetrameren Hülle von *Hydrastis* nicht aufdecken konnte. Dazu ist bekanntlich die Zahl der Staubgefässe gerade an *Podophyllum peltatum* vermehrt, also auch kein Zeiger vorhanden, ob diese etwa mit einem inneren Hüllkreise des Perigons in Korrelation stehen. Für eine solche konnten allerdings die 6 Staubgefässe bei den übrigen Arten der Gattung sprechen, da mir aber ausser einigen wenig befriedigend entwickelten Stücken von *P. Emodi* Wall. keine andere Art zur Verfügung stand, so musste ich jene ausser Acht lassen.

Wenn sich nun an den Blüten in der Anthese keinerlei Beziehungen zu denen von *Hydrastis* offenbarten, so lagen dieselben vollkommen unverhüllt vor mir, als ich die Blütenknospe entwickelungsgeschichtlich untersuchte. Ich war im Stande, zwei derselben zu studieren. Die erste zeigte mir, dass die Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Vorkommen bei *Hydrastis* eine vollkommene war. Wir haben es nämlich bei *Podophyllum peltatum* nicht, wie es den fertigen Blüten zufolge den Anschein hat, mit einer einfachen, sondern mit einer doppelten Hülle zu thun. Die innere ist eine vollkommen typische sechsgliedrige Blumenkrone, deren Elemente offenbar simultan entstehen. Sie wird umschlossen von einer äusseren, dem Kelch entsprechenden Hülle und diese zeigt mit *Hydrastis* das gleiche Verhalten. Sie ist dreigliederig und zwar liegt das unpaare äussere Blatt gegenüber dem oberen Laubblatt, fällt also in fortgesetzter Distichie der beiden Laubblätter über das untere. Die paarigen Blätter aber befinden sich zu den beiden Seiten des Oberblattes und ich vermute, dass dieses wieder als Hemmungskörper bei der Anlage derselben funktioniert hat. Die Deckung der Blätter ist so, dass das unpaare Blatt die Flanken der paarigen übergreift, während von diesen beiden das eine das andere umfasst. Wahrscheinlich wird die Deckung der letzten

beiden der Anlage entsprechend inkonstant sein, bald wird das vordere das hintere übergreifen, bald wird die umgekehrte Disposition zutreffen. Dies ist wenigstens, wie ich früher gezeigt habe, immer der Sachverhalt bei simultan angelegten Gliedern.

Mir stand noch eine zweite Knospe mit einem blühbaren Lichtspross zur Verfügung. Es war ein eigentümliches Spiel des Zufalles, dass diese Blüte eine Variation zeigte; ihre äussere Hülle war nämlich nicht drei- sondern zweigliederig. Diese Abänderung fällt nun völlig zusammen mit der auch bei *Hydrastis* erwähnten Abwandlung der Blütenform. Insofern herrschte aber ein Unterschied, als nicht ein einzelnes Laubblatt vorhanden war, sondern dass sich zwei derselben vorfanden. Die Laubblätter und beide äussere Hüllblätter bildeten ein viergliedriges distiches System, so dass das zweite Kelchblatt über das Oberblatt zu liegen kam. Die ursächlichen Bedingungen dieser Anreihung bei *Podophyllum* konnte ich nicht festsetzen, weil die Blütenanlagen schon zu weit entwickelt waren, als dass sie ein Urteil erlaubt hätten.

Was die systematische Stellung der Gattung *Podophyllum* anbetrifft, so wird sich ein zukünftiger Monograph der Familie die Frage vorlegen müssen, ob es nicht zweckmässiger sein dürfte, die Gattung nach den *Ranunculaceae* herüber zu nehmen. Die Verwandschaft der *Berberidaceae* mit diesen ist ja anerkanntermassen sehr eng. Man legt das Hauptgewicht der Unterscheidung auf den stets einzelnen Fruchtknoten und auf die Form der Samenanlagen. *Hydrastis* und *Podophyllum* unterscheiden sich aber durch den letzten Charakter überhaupt nicht. Auch das einzelne Karpell findet sich bei *Actaea* und in der Sektion *Consolida* bei *Delphinium*. Jedenfalls müssen dann *Diphylleia* und *Jeffersonia* von dem gleichen Gesichtspunkte wie *Podophyllum* betrachtet werden.

Erklärung der Abbildungen.

Hydrastis canadensis L.

Fig. 1. Ein Rhizom der Pflanze, wie es als Droge in den Handel kommt, sehr regelmässig gebaut, mindestens 8 Jahr alt mit fünf Merithallien; a — f Abbruchsnarben der auf einander folgenden relativen Hauptachsen.

Fig. 1a. Zweijährige lebende Pflanze, im Winter, mit rübenartig verdicktem Hypocotyl; die Excentrizität ist, um die Primärwurzel W. zu zeigen, für den Beschauer wenig sichtbar; P. Primärachse, Kn. Knospe für den Frühling.

Fig. 2. Diagramm von Fig. 1. A — F die auf einander folgenden relativen Hauptachsen des Sympods.

Fig. 3. Stück einer Läuferwurzel mit Wurzelbrut.

Fig. 4. Winterknospe eines blühbaren Luftsprosses. (Ax) Lichtspross des vorigen Jahres; Kn Knospe aus dessen unterstem Niederblatt; N^5-N^1 Niederblätter der Winterknospe; Kn^1 Knospe aus dem untersten Niederblatt. Kn^2 Knospe aus N^4. Fortsetzungsknospe des Systems.

Fig. 5. Spross aus einer sterilen Winterknospe.

Fig. 6. Fünftes Blatt derselben mit dem Vegetationskegel VK.

Fig. 7. Blüte aus einer fertilen Winterknospe: L^1 unterstes, L^2 oberstes Laubblatt, S^1-S^8 Blütenhüllblätter; bei CK. Andeutung des Kontaktes der durch das Unterblatt bedingt wird.

Fig. 7a. Kontaktbild für die Anlage einer Blüte mit dreigliederiger Hülle.

Fig. 8. Diagramm der fertilen Winterknospe.

Fig. 9. Lichtspross mit zwei Blüten fl^1 und fl^2.

Fig. 10. Diagramm derselben.

Fig. 11. Blüte mit zwei Blütenhüllblättern S^1 und S^2.

Fig. 12. Blüte mit vier Blütenhüllblättern, S^4 das vierte Blatt.

Fig. 13. Eine ebensolche von oben, etwas älterer Zustand.

Podophyllum peltatum L.

Fig. 14. Jahresglied einer Grundachse, N^5 und N^4 unterste Niederblätter.

Fig. 15. Diagramm der Winterknospe: Kn. Fortsetzungsspross der Grundachse, Kn^1 oberhalb von N^1 Bereicherungsknospe.

Fig. 16. Winterknospe nach Entfernung der Niederblätter N^5-N^3 von vorn.

Fig. 17. Dieselbe von der Seite.

Fig. 18-21. Analyse der Knospe Kn.: VK. Vegetationskegel.

Die Figuren 1 und 1a. sind von Herrn Zeichner Pohl, die anderen von mir hergestellt.

Beitrag zur Prüfung des Chinins[1]).

Von Melchior Kubli.

(Eingegangen 21. IX. 1897.)

In früheren Jahren, als noch das Deutsche Arzneibuch II Gesetzeskraft hatte und auch später war die Nachfrage nach dem sogenannten *Chinin. sulfuricum puriss.* resp. *Chinin. muriatic puriss.*, namentlich Marke Jobst, eine recht bedeutende, weil man voraussetzte, dass diese Präparate in der That der Etikette entsprechen,

1) Nachdem Herr M. Kubli und Herr O. Hesse je zweimal in dieser Zeitschrift die Prüfung des Chinins eingehend erörtert haben, ist damit an dieser Stelle diese Frage erledigt. Red.

d. h. in Bezug auf Reinheit sich dem chemisch reinen Salz nähern. Meine Versuche haben mich indess eines Anderen belehrt. Durch die kombinierte Anwendung meiner beiden Proben wurde in dem *Chinin. sulfuric. puriss.* Jobst eine Verunreinigung von 7—9 %[1]) ermittelt, während in dem entsprechenden salzsauren Chinin derselben Firma 6—7 %[2]) Verunreinigung gefunden wurden. Aber auch schon vor mir war das *Chinin. sulfuric. puriss.* Gegenstand der Prüfung. So hatte W. Lenz[3]) in demselben auf optischem Wege 0,34—5,47 % Verunreinigung, bezogen auf wasserfreies Salz, ermittelt, ja hin und wieder selbst mehr als bei gewöhnlichem Sulfat.

Nicht wenig erstaunt war ich daher, als ich von Hesse eine Zuschrift erhielt, datiert vom 11. Mai 1896, in der er klipp und klar die Behauptung aufstellt, dass die Firma „Jobst" nie ein Chininsulfat unter obiger Bezeichnung abgelassen habe, und dass daher der von mir in demselben angegebene Gehalt an Verunreinigung höchstens in dem gewöhnlichen Sulfat dieser Firma, Pharmacop. Germ. II, vorgefunden sein könne[4]). Er bittet mich daher, solches in einer Nachschrift zu berichtigen, um dadurch der „Konkurrenz oder den der Firma Jobst nicht Wohlwollenden" jede Waffe, der Firma zu schaden, aus der Hand zu nehmen. Diese Zumutung wies ich selbstverständlich aus folgenden Gründen zurück:

1. Das *Chinin. sulfuric. puriss.* „Jobst" war in den angegebenen Jahren in jeder soliden Drogenhandlung zu haben und konnte auch direkt aus der Fabrik bezogen werden.

2. Die Fabrik Jobst stellt auch gegenwärtig Chininsulfat und Chininhydrochlorat Pharmacop. German. III unter obiger Bezeichnung dar[5]).

---

[1]) Pharmaz. Zeitschrift für Russland 1895, pag. 725.

[2]) Ibidem 1896, pag. 739.

[3]) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakogn. und Pharmaz., Jahrg. 1888, pag. 342.

[4]) Dasselbe spricht Hesse in seiner neuesten Abhandlung: „Zur Prüfung des Chinins" (Archiv. d. Pharmazie 1897, pag. 123), zwar indirekt und weniger sicher aus.

[5]) Es sei hier z. B. angeführt der Auszug aus einer Rechnung, ausgestellt von den vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. an den hiesigen Apothekenbesitzer Mag. pharm. A. Seidel vom 29. Mai 1893:

2 Kilo *Chinin. sulfuric. puriss. Ph. G. III.* leichte Krystalle, „Jobst"	Mk.	82,—
Dose	„	1,50
2 Kilo *Chinin. hydrochloric. puriss. Ph. G. III*, „Jobst"	„	102,—
Dose	„	1,50
1 Kilo *Chinin. hydrobromic. Ph. G. III*	„	51,—
Dose	„	1,—
Kiste	„	1,—
Versicherung	„	0,45
	Mk.	240,45.

3. Die kombinierte Anwendung meiner beiden Proben giebt absolut richtige Resultate. — Sehen wir zu, welchen unwissenschaftlichen Weg Hesse in der Folge einschlägt, um meine Methode zu verdächtigen und dadurch die vermittelst derselben in seinen beiden erwähnten Chininsalzen vorgefundenen grossen Mengen von Verunreinigung als nicht glaubwürdig erscheinen zu lassen.

Unmittelbar darauf, nachdem ich meine beiden Chininproben veröffentlicht, hatten bekanntlich Weller und Hesse dieselben einer Nachprüfung unterzogen: Weller hatte, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, für Normalchinin, gleich mir, den Titer 10 ccm. gefunden, während Hesse den Titer 9.4 ccm. fand, weil er, wie nachgewiesen, zum Abkühlen der Chininsulfat-Lösung ein Wasserbad von 19—19½° C. benutzt hatte und nicht, wie vorgeschrieben, von genau 20° C. Da nun Hesse bei allen seinen Versuchen diese Abweichung sich erlaubt hatte, so ist er relativ zu denselben Resultaten gelangt wie ich. So findet Hesse z. B. für sein *Chinin. sulfuric. Ph. R. III* annähernd denselben Gehalt an Verunreinigung wie ich, nämlich 7—8 % statt 7—9 % *(Chinin. sulfuric. Ph. R. III puriss.)*, während er „nach einigen Bestimmungen“, die er „in anderer Weise vorgenommen, allerdings bei früherer Gelegenheit“, nur 6 % Verunreinigung, und zwar aus 4 % Cinchonidin- und 2 % Hydrochininsulfat bestehend, gefunden haben will. Mit diesem bei „früherer Gelegenheit“ ermittelten Gehalt an Verunreinigung und deren qualitativer Zusammensetzung steht der nach meiner Methode gefundene hohe Titer in Widerspruch, welcher nicht nur einen grösseren Gehalt an Verunreinigung anzeigt, sondern auch die Gegenwart einer geringen Menge von Chinidin in derselben zur Gewissheit macht[1]). Da nun Hesse in seinem Chininsulfat Pharm. Ross. III resp. Germ. II weder einen grösseren Gehalt an Verunreinigung noch die Gegenwart von Chinidin in letzterer zulässt, so nimmt er, um den erwähnten Widerspruch zu lösen, seine Zuflucht zu folgender Hypothese: Das Cinchonidin und Hydrochinin befinden sich in dem käuflichen Chininsulfat in der Form einer natürlichen Verbindung, sei es nun von Chinin mit Cinchonidin oder von Chinin mit Hydrochinin oder von Cinchonidin mit Hydrochinin, die als in Wasser leicht lösliches Sulfat zur Wirkung gelangen.

Abgesehen davon, dass auf Grund von Versuchen die Annahme einer Doppelverbindung von Hydrochinin-Cinchonidinsulfat bei einem Ueberschuss von Chininsulfat nicht zulässig ist, gehören die Doppelsalze Chinin-Cinchonidinsulfat und Chinin-Hydrochininsulfat keineswegs

---

[1]) Auch ein noch unbekanntes, dem Chinidin sehr ähnliches Nebenalkaloid könnte die Ursache des hohen Titers sein.

zu den leicht löslichen Verbindungen, wie gleichfalls aus meinen Versuchen hervorgeht[1]). In seiner Theorie über das Latentwerden des Cinchonidins und Hydrochinins in dem käuflichen Chininsulfat nimmt Hesse geradezu an, dass die Doppelverbindungen, welche diese beiden Nebenalkaloide mit dem Chininsulfat bilden, sehr schwer löslicher Natur sind[2]).

Diesen Widerspruch und daher das Unhaltbare seiner Hypothese einsehend, ergeht sich Hesse in seiner neuesten Abhandlung: „Zur Prüfung des Chinins"[3]), in einer anderen, mehr wunderlichen Hypothese, um seiner Behauptung, der von mir vermittelst meiner Methode in seinem *Chinin. sulfuric. puriss.* gefundene grosse Prozentgehalt an Verunreinigung und deren qualitative Zusammensetzung sei nicht zutreffend, mehr Wahrscheinlichkeit zu geben. Diese Hypothese ergiebt sich am besten aus den Worten Hesse's selbst[4]): „Ohne Zweifel hat die grosse Unbeständigkeit, welche die Chininlösung zeigt und die sich sebst bei dem festen Salz bemerklich macht, darin ihren Grund, dass dasselbe, wie auch das freie Chinin selbst, in 2 Formen existieren kann, die nun ganz besonders in der Lösung zum Ausdruck kommen, so dass die eine Form dem niederen, die andere dem höheren Titer entspricht. Bei der Darstellung des gewöhnlichen Sulfats (Ph. G. II), in welchem es noch in der natürlichen Verbindung mit kleinen Mengen Cinchonidin- und Hydrochininsulfat enthalten ist, erscheint dieses Chininsulfat augenscheinlich ganz oder wesentlich mit dem höheren Titer, wird es aber in das Bisulfat übergeführt und so von seinen Begleitern getrennt, so tritt es nun zunächst in der Form mit niederem Titer auf, die sich unter Umständen in die anfängliche Form wieder verwandeln kann".

Darnach existiert das Chininsulfat gleichsam in zwei allotropen Modifikationen, die sehr leicht in einander übergehen, eine Entdeckung, die Hesse vermittelst meiner von ihm geschmähten Methode gemacht hat. Die Modifikation mit dem höheren Titer kommt selbstverständlich vorherrschend in dem unreinen Chininsulfat vor. Weshalb? Die Antwort darauf ist leicht zu finden; weil, je höher der Titer des Chininsulfats selbst, desto weniger fällt seine Verunreinigung aus. Die Modifikation mit dem niederen Titer, welche, wie wir sehen, in dem reinen, von seinen Begleitern befreiten Chininsulfat vorkommt, geht unter Umständen in die andere mit dem höheren Titer über. Weshalb? weil,

[1]) Archiv der Pharmaz. 1896, pag. 579.

[2]) Pharmaz. Zeitung 1887, 37. Archiv der Pharmaz. 1887, Bd. 25, Heft 16 und 17.

[3]) Archiv der Pharmaz. 1897, pag. 114.

[4]) Ibidem, pag. 118.

wie wir gesehen haben, Hesse's *Chinin. sulfuric. puriss.* resp. *Chinin. sulfuric. chem. pur.* ihrer Bezeichnung unter Umständen bei weitem nicht entsprechen. Hat z. B. meine Wasserprobe für diese Präparate einen höhern Titer als zulässig ergeben, dann heisst es: das Chininsulfat ist in die Modifikation mit dem höheren Titer übergegangen. Die Theorie ist, wie man sieht, sehr gut erdacht; darnach kann man auch vermittelst der Wasserprobe den Hesse'schen Fabrikaten garnicht beikommen. Bei der Anwendung der modifizierten Ammoniakprobe kommt, wie Hesse weiter auseinandersetzt[1]), diese Theorie kaum in Betracht. Weshalb? weil, wie bekannt, die Ammoniakprobe auch ohne diese Theorie den Hesse'schen Chininfabrikaten nicht beikommt: Hesse's Präparate: *Chinin. sulfuric. puriss.* und *Chinin. sulfuric. chem. pur.* galten bisher, nach der letzteren Probe geprüft, in der That als rein, d. h. der Bezeichnung entsprechend.

Den eben hier zum Ausdruck gelangten Eindruck gewinnt man unwillkürlich, wenn man sich mit der nachstehend beschriebenen praktischen Unterlage der Hypothese Hesse's bekannt macht.

Als Ausgangsmaterial zu den von Hesse angeführten Versuchen[2]) dienten 10 kg des käuflichen Chininbisulfats, welches dreimal aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde, obschon nach der ersten Krystallisation die chemische Reinheit des Salzes konstatiert werden konnte. Dasselbe wurde nun durch Ammoniak in das neutrale Salz übergeführt und letzteres aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Mit diesem chemisch reinen Salze wurde ein Teil der von Hesse angeführten Versuche angestellt; bevor davon mir eine Probe übersandt wurde, war dasselbe nochmals aus kochendem Wasser umkrystalliert, angeblich, um es auf den früheren Krystallwassergehalt zurückzubringen. Bevor Prof. Dr. O. Schmidt in Stuttgart eine Probe erhielt, wurde diese Prozedur, d. h. das Umkrystallisieren des Salzes aus kochendem Wasser, wiederholt. Der verbleibende Rest des Salzes wurde noch zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bis schliesslich nichts mehr umzukrystallisieren war. Mit dem umkrystallisierten Rest, welcher den höchsten Titer zeigte, wurden die Versuche nur von Hesse allein angestellt[3]). Wie bereits erwähnt, giebt Hesse an, das auffällig häufige Umkrystallisieren des chemisch reinen Salzes aus kochendem Wasser nur deshalb vorgenommen zu haben, um es auf den „früheren" Krystallwassergehalt zurückzubringen. Wie gross der „frühere" Kry-

[1]) Archiv der Pharmazie 1897, pag. 124.

[2]) Ibidem, pag. 115.

[3]) Offenbar reichte das Material nicht aus, obgleich, wie erwähnt, 10 kg Chininbisulfat in Arbeit genommen waren. Man kann sich denken, wie oft das Salz in Wirklichkeit umkrystallisiert war!

stallwassergehalt war, giebt Hesse nicht an. Jedermann von uns weiss, dass das Chininsulfat eine sehr grosse Neigung zum Verwittern zeigt, so dass, wenn es heute sein volles Krystallwasser enthält, es morgen schon eine bedeutende Einbusse daran erlitten haben kann. Die Probe des Salzes, die ich von Hesse im vergangenen Sommer in einem verkorkten Glase erhielt, war vollkommen verwittert, so dass es höchstens soviel Wasser enthalten konnte, wie damals, wo es von Hesse zum Umkrystallisieren genommen war, um es auf seinen „früheren" Krystallwassergehalt zu bringen. Das Umkrystallisieren des Salzes von Seiten Hesse's war also vollkommen zwecklos, wenn es diesen Zweck haben sollte, den Hesse angiebt. Um vergleichende Resultate zu erhalten, darf nur das luftbeständige, zwei Moleküle Wasser enthaltende, also vollkommen verwitterte Salz angewandt werden, was auch ausdrücklich in der Vorschrift zu meiner Methode verlangt wird. Das weiss Hesse sehr gut, da er selbst seiner Zeit das verwitterte Salz für die Ammoniakprobe empfohlen hatte. Das auffallend häufige Umkrystallisieren des fraglichen Salzes aus kochendem Wasser hatte offenbar einen anderen Zweck, als Hesse angiebt. Dahinter kommen wir, wenn wir uns mit folgender Aeusserung Hesse's, die derselbe bei Gelegenheit der Besprechung der Extraktion des Chininsulfats bei 60° C. that[1]), bekannt machen:

„Immerhin ist diese Extraktion erfolgreicher als jene, wenn das Sulfat mit Wasser gekocht oder überhaupt in kochendem Wasser gelöst wird, weil nicht nur in letzterem Falle eine Zersetzung des Chininsulfats stattfindet, wobei Chinin abgeschieden wird (das sich mit Benzol ausschütteln lässt), sondern auch, da eine grössere resp. die ganze vorhandene Menge Chininsulfat in Lösung übergeführt wurde, eine grössere Menge Cinchonidinsulfat bei der Krystallisation wieder latent wird."

Aus dieser Aeusserung ersehen wir, dass Chininsulfat durch kochendes Wasser eine Zersetzung erleidet: es wird basisch. Wenn nun dieses Basischwerden bei reinem Chininsulfat nur unbedeutend ist, wie Hesse und Weller weiter angeben, so vermehrt sich solches doch durch wiederholtes Krystallisieren des Salzes aus kochendem Wasser. Infolgedessen ersehen wir aus den Versuchen Hesse's ein fast allmähliches Ansteigen des Titers des von ihm benutzten Chininsulfats, so dass die letzten Krystallisationen den höchsten Titer zeigen. Wenn, wie wir aus den erwähnten Versuchen sehen, die vorletzte, vierte Krystallisation, C, eine Spur höheren Titer zeigt, als die letzte, fünfte Krystallisation, D, so liegt der Grund darin, dass erstere Lösung vor der Krystallisation nicht filtriert war, letztere aber wohl.

---

[1]) Pharmaz. Zeitung 1887, 37. S. auch: „Zur Prüfung des Chininsulfats" von A. Weller. Ibidem 1896, 28.

Aus dem Dargelegten geht also unzweideutig hervor, dass den von Hesse angeführten Versuchen nicht, wie er angiebt, ein und dasselbe normale Chininsulfat zu Grunde lag, sondern Chininsulfat von verschiedener Basizität[1]).

Da nun, wie nachgewiesen, die vielen Umkrystallisierungen des fraglichen Chininsulfats aus kochendem Wasser nicht den Zweck haben konnten, den Hesse angiebt, da ferner Hesse selbst eine Zersetzung des Chininsulfats durch kochendes Wasser beobachtet hat, so konnten diese vielen Umkrystallisierungen des einmal als chemisch rein und normal erkannten Chininsulfats nur den einen Zweck haben, den Titer des Chinins künstlich zu erhöhen.

Doch genügte dieser Faktor allein nicht, um den Titer des Chinins auf eine mehr in die Augen fallende Weise zu erhöhen; dazu bedurfte es noch eines anderen Faktors, den wir gleich kennen lernen werden.

Bekanntlich hatte ich in meiner ersten Erwiderung (Archiv d. Pharm. 1896, pag. 573) Hesse nachgewiesen, dass, um für normales Chininsulfat den Titer 9,4 ccm zu finden, die Kühlung des Wasserbades für die Chininlösung bei 19—19$^{1}/_{2}$^{0} C. stattgefunden haben müsse, während bei richtiger Einhaltung der Temperatur nach der Vorschrift — 20^{0} C. — der Titer von 10 ccm erhalten wird, was ja auch Weller bestätigt gefunden hat, wie aus seinen Versuchen (Pharmaz. Zeitung 1896, 28) hervorgeht.

Hören wir, was Hesse jetzt in seiner Abhandlung sagt[2]): „Damit erledigt sich auch der Einwand Kublis, ganz abgesehen davon, dass bis jetzt ausser in den eben genannten Versuchen die Kühlung des Wasserbades stets zwischen 20 und 20,5^{0}[3]) in der Regel bei 20^{0} war.“

Das nennt Hesse ein genaues Einhalten der Vorschrift, um vergleichende Resultate vorzuführen! Doch haben wir bereits davon eine Probe gesehen, indem, wie oben nachgewiesen, Hesse bei seinen Versuchen nie daran dachte, das Chinin in die luftbeständige Form überzuführen, was für neutrales, reines Chininsulfat allerdings von keinem Einfluss ist, wohl aber für Chinin von verschiedener Reinheit und Basicität. Wenn Hesse in Titerdifferenzen wie 0,1 und 0,15 ccm[4]), die einfach als unvermeidliche Versuchsfehler zu betrachten sind, schon das Auftreten der einen oder anderen Modifikation des Chininsulfats sieht, ja dann wird auch jeder verständige Mensch von ihm verlangen,

[1]) Wenn nicht zum Teil schon weitere Veränderungen, wenigstens in den beiden letzten Krystallisationen stattgefunden hatten.

[2]) Archiv d. Pharm. 1897, pag. 117 und 118.

[3]) Ich verlange bekanntlich bei genau 20^{0} C.

[4]) Ibidem pag. 117.

dass er die Vorschrift der von ihm zu seinen Versuchen benutzten Methode aufs Genaueste einhält. Damit erledigt sich die neueste Entdeckung Hesse's in Bezug auf die beiden Modifikationen des Chininsulfats von selbst. Wollte Hesse die Form des chemisch reinen Chininsulfats mit dem niederen Titer hervorbringen, dann sank die Temperatur des zum Versuch angewandten Wasserbades, wie nachgewiesen, unter 20° C., wollte dagegen Hesse die Modifikation mit dem hohen Titer hervorbringen, dann wurde dasselbe Chinin vorher unzählige Male aus kochendem Wasser umkrystallisiert, alsdann die Temperatur des Wasserbades für die Chininlösung über 20° C. steigen gelassen. Wie die Gemenge beider Modifikationen erhalten wurden, ergiebt sich von selbst. Anlangend die von Hesse bemerkte Titer-Erhöhung des Chininsulfats in Lösungen, wenn dieselben aufbewahrt werden, so habe ich solches nicht bemerkt, wenn die Lösungen, vor Licht geschützt, in dem Volumen derselben entsprechenden und luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Die Versuche erstreckten sich mit der Wasserprobe auf Lösungen, die 1—3 Tage und mit der Carbodioxydprobe auf Lösungen, die 1—8 Tage aufbewahrt waren.

Als Beleg zu seiner Theorie von der Veränderlichkeit des Titers im Chininsulfat führt Hesse noch folgendes ergötzliche Beispiel[1]) an, welches zugleich der Wasserprobe den Todesstoss versetzen soll. Ein *Chinin. sulfuric. Pharm. G. II.*, also ein stark verunreinigtes Salz, welches mit der Wasserprobe den Titer 15 ccm zeigte, ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser mit derselben Probe den Titer 18,2 ccm, während der Ammoniakverbrauch ziemlich konform dem Grade Reinheit war[2]). Dies erinnerte mich, dass in meinem Gewahrsam ein *Chinin. sulfuric. Jobst Pharm. R. III* sich befindet, dessen Titer, vor etwa 4 Jahren mit der Wasserprobe bestimmt, 18,5 ccm betrug, wie aus meiner Abhandlung, Pharmaz. Zeitschrift für Russland 1895, S. 725[3]), zu ersehen. Die Carbodioxydprobe ergab nach 30 Minuten keine Spur einer Ausscheidung, was alles auf eine

---

[1]) Ibidem pag. 123.

[2]) Man vergleiche mit diesen Angaben (15 und 18,2 ccm) Hesse's Aeusserung auf S. 123, Ende zweiten Absatzes seiner Abhandlung, wonach die Form des Chinins mit dem höheren Titer ganz oder wesentlich in dem unreinen Chininsulfat vorkommt, um von dem Konfusen seiner Aeusserung und seiner Hypothese überhaupt einen Begriff zu bekommen.

[3]) Aus Rücksicht hatte ich hier die Firma nicht namhaft gemacht, ebenso beim Anführen eines stark verunreinigten salzsauren Chinins derselben Firma, Pharmacop. Ross. IV. S. Pharmazeut. Zeitschrift für Russland 1896, pag. 738 unter 4.

Verunreinigung von weit über 10 % hinweist. Die in Rede stehende Erwiderung Hesse's gab mir Veranlassung, das Salz nochmals zu prüfen: ich fand meine vor 4 Jahren erhaltenen Resultate vollkommen bestätigt. Der Rest des Salzes wurde jetzt einmal aus kochendem Wasser umkrystallisiert — eine zweimalige Umkrystallisierung war wegen der geringen Menge unmöglich — und dann der Prüfung unterworfen. Die Wasserprobe zeigte einen Titer von 15 ccm, die Carbodioxydprobe ergab die ersten Spuren einer Ausscheidung nach 15 Minuten, nach 30 Minuten betrug die letztere mehr als Spuren. Das Resultat weist jetzt auf eine Verunreinigung von etwa 7 % hin. Wie man sieht, habe ich mit der Wasserprobe, dem Anscheine nach für dasselbe von Hesse geprüfte Chininsulfat, ungefähr dieselben Zahlen erhalten wie Hesse, nur umgekehrt, d. h. die Zahl, die ich vor der Krystallisation erhalten habe, hat Hesse nach der Krystallisation erhalten und umgekehrt. Die Schlussfolgerung ist daher wohl berechtigt, dass dem Hesse'schen Versuch ein Versehen zu Grunde liegt, ein Versehen, dass in dem Alter Hesse's zu entschuldigen ist.

Wie schon oben erwähnt, leidet nach Hesse auch die modifizierte Ammoniakprobe, aber nur in geringem Grade unter den beiden Modifikationen des Chinins[2]). Nach Hesse's Beobachtungen betragen hier die Differenzen nicht über 0,5 ccm, während die Prüfungen mit der Wasserprobe ein und desselben Chinins von ihm, Mezger und mir etwa viermal grössere Differenzen ergeben hätten. Aber selbst wenn wirklich eine derartige Differenz mit der Wasserprobe vorkäme, so hat diese für die Praxis weniger zu bedeuten, als 0,5 ccm mit der Ammoniakprobe. Dank dem Umstande, dass der Titer des käuflichen Chininsulfats — namentlich Pharm. G. II resp. Ross. III — infolge eines geringen Rückhalts an Chinidin 0,7—1 ccm pro Prozent Verunreinigung beträgt[3]). In Wirklichkeit betragen die obigen Differenzen mit der Ammoniakprobe bedeutend grössere, als Hesse angiebt.

Vor etwa 9 Jahren zurück unterwarfen auf Initiative der Militär-medizinischen Zentral-Verwaltung in Petersburg folgende Herren hier am Orte die modifizierte Ammoniakprobe in Bezug auf ihre Tauglichkeit der Prüfung: Staatsrat Leutner, Verwalter des Militär-Drogenmagazins, Staatsrat Opitz, Verwalter der Apotheke am Kriegshospital und ich. Wir arbeiteten alle in verschiedenen Laboratorien und kamen zu dem gemeinsamen Beschluss, dass die Methode sehr unzuverlässige Resultate giebt. Das war auch der Grund, weshalb ich mich der Ausarbeitung einer neuen, besseren Methode unterwarf. Es

---

1) Ibidem pag. 124.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland 1895, pag. 644.

seien hier einige der damals erhaltenen Resultate angeführt: 5 ccm Lösung des oben erwähnten Chininsulfates Jobst Ph. Ross. III mit dem Titer 18,5 ccm nach der Wasserprobe verlangten Ammoniak von 0,96 sp. Gew. 10,2 resp. 11 ccm, je nachdem ich ein Ammoniak aus meinem Laboratorium oder aus dem erwähnten Drogenmagazin benutzt hatte. Opitz dagegen fand, dass 5 ccm desselben Chininsulfates mit Ammoniak einen Niederschlag gab, der sich selbst in einem grossen Ueberschuss des Reagens als vollkommen unlöslich erwies. Ein grösserer Unterschied in den Resultaten der Prüfung ein und desselben Chininsulfats, gleichzeitig von 2 Personen angestellt, dürfte wohl kaum vorkommen, ja wir sehen sogar, dass Ammoniaklösungen von gleicher Stärke, aber letztere von 2 verschiedenen Personen festgestellt, schon eine bedeutende Titerdifferenz in derselben Chininlösung hervorrufen. Wenn mit der modifizierten Ammoniakprobe derartige Titerdifferenzen für ein und dasselbe Chinin, von einer oder gleichzeitig mehreren Personen angestellt, nicht mehr zur Beobachtung gelangt sind, so liegt der Grund darin, dass man mit der Probe nur 5—10 ccm Filtrat erhält; die Probe ist gleichsam durch ihre Mängel geschützt. Welche Fehlerquellen bei der Ammoniakprobe allein in dem knappen Verhältnis des Chinins zu Wasser, 1 : 10 liegen, dazu hat unlängst Hirschsohn[1]), Chemiker an der russischen Handelsgesellschaft für Apothekerwaren in Petersburg, einen Beitrag geliefert.

Die Versuche sind hervorgegangen infolge von Reklamationen, die Hirschsohn verschiedene Male in Bezug auf die Probehaltigkeit des Chinins gehabt. H. hat zu seinen Versuchen jedesmal zu 6,0 g Chinin. muriat., also die 3 fache Portion, in Arbeit genommen. So z. B. erforderten:

5	ccm	des	1.	Filtrates	3,6	ccm	Ammoniaklösung	von	0,96	sp. G.
5	„	„	2.	„	3,9	„	„	„	„	„
5	„	„	3.	„	4,1	„	„	„	„	„
5	„	„	4.	„	4,4	„	„	„	„	„
5	„	„	5.	„	6,3	„	„	„	„	„

Je nachdem es einem also gelungen ist, aus der einfachen Portion 5 oder mehr ccm Flüssigkeit herauszudrücken, geben 5 ccm davon mit Ammoniak total verschiedene Resultate. Doch Hesse bleibt blind beim Hinweise auf derartige Differenzen, wenn es sich um die Ammoniakprobe handelt.

Auch mit der Carbodioxydprobe hat Hesse wieder einige Versuche angestellt, die aber den Stempel der Oberflächlichkeit ebenso an sich tragen, wie seine früher mit dieser Probe angestellten Versuche, wonach das Hydrochinin in noch höherem Maße als das Chinidin die

[1]) Pharm. Zeitschrift für Russland 1897, pag. 173.

Ausscheidung des Chininkarbonats verhindert, daher giebt eine 8% dieses Nebenalkaloides enthaltende Chininlösung nach Hesse schon keine Spur eines Niederschlages mit der Carbodioxydprobe[1]). Nichtsdestoweniger verwirft Hesse meine Schlussfolgerungen, obgleich letztere das Resultat einer mehr als 6 jährigen experimentellen Forschung sind. Bekanntlich sage ich in meiner Abhandlung[2]), die meine Methode bekannt giebt, dass bei der Anwendung der Carbodioxydprobe die Luft aus dem Kipp'schen Apparat vorher vollkommen entfernt sein müsse, was dadurch geschieht, dass man durch den Apparat ½ Stunde Kohlensäure durchstreichen lässt. Aber selbst bei ½ stündigem Durchstreichen von Kohlensäure kann es vorkommen, dass der Apparat Spuren von Luft enthält, was den Eintritt der Abscheidung um das Doppelte und mehr verzögern kann. Infolge dessen verlange ich (ibidem pag. 673), dass der Anfangsversuch stets 1—2 mal wiederholt werde, je nachdem eine Uebereinstimmung mit demselben stattfindet oder nicht. Findet keine Uebereinstimmung zwischen dem Anfangsversuch und der ersten Wiederholung statt, so ist das ein Zeichen, dass der Apparat bei der Anstellung des ersteren noch Luft enthielt; zwischen der 1. und 2. Wiederholung wird man stets eine vollkommene oder nahezu vollkommene Uebereinstimmung wahrnehmen und nur diese ist als der richtige Eintritt der Abscheidung zu notieren. Dass eine so bedeutende Verzögerung in der Abscheidung, wie eben erwähnt, nicht etwa darin ihren Grund hat, wie Hesse folgert, dass im ersten Fall weniger, im letzteren mehr Kohlensäure mit der Chininlösung in Berührung kommt, liegt auf der Hand und hat unter anderen auch folgender direkte Versuch gezeigt. Leitete man aus einem Apparat, aus dem die Luft durch ¼ stündiges Durchleiten von Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben war, die Kohlensäure mit einer Schnelligkeit von 100 Blasen in der Minute in eine Lösung von chemisch reinem Chinin, so zeigte sich der Eintritt der Abscheidung nach 10—11 Minuten. Darauf leitete man gleich aus demselben Apparat, mit demselben Einmündungsrohr, nachdem also die Luft vollständig ausgetrieben war, die Kohlensäure mit einer Schnelligkeit von nur 50 Blasen in der Minute in 5 ccm derselben Chininlösung; der Eintritt der Abscheidung erfolgte diesmal nach 4 Minuten. Bei einer 2. Wiederholung, unter genau denselben Verhältnissen, nur wurde die Kohlensäure mit einer Schnelligkeit von etwa 100 Blasen in der Minute eingeleitet, erfolgte die fragliche Abscheidung nach 3½—4 Minuten. Die hier erhaltenen Resultate fand ich im Laufe meiner zahlreichen Chininuntersuchungen bestätigt.

[1]) Archiv der Pharm. 1896, pag. 575.

[2]) Pharm. Zeitschrift für Russland 1895, pag. 658.

Aus diesen Versuchen sehen wir deutlich, wie sehr schon eine Spur Luft in der Kohlensäure — denn nach $^1/_4$ stündigem Durchstreichen der Kohlensäure durch den Kipp'schen Apparat konnte letzterer doch nur eine Spur Luft enthalten — die Abscheidung des Chininkarbonats verzögern kann. Jedermann, glaube ich, wird eine derartige Erscheinung als eine merkwürdige bezeichnen, nur Hesse glaubt, wie oben erwähnt, dieselbe durch ein paar oberflächliche Versuche abgethan zu haben[1]). Ist aber die Luft aus dem Kohlensäure-Apparat einmal vollkommen ausgetrieben, so übt eine etwas grössere oder geringere Schnelligkeit der Kohlensäure-Blasen, mit welcher dieselben in die Chininlösung eingeleitet werden, ferner ein etwas grösseres oder geringeres Lumen des Einmündungsrohres, auf das Resultat gar keinen Einfluss aus, am allerwenigsten auf das Volumen des Niederschlages, was bekanntlich allein den Prozentgehalt an Verunreinigung im untersuchten Chinin ergiebt, wenn dieser Gehalt bis 5% inklusive beträgt. Solches ergiebt sich aus folgendem Versuch: In je 5 ccm einer nach der Vorschrift bereiteten Lösung von normalem schwefelsaurem Chinin leitete man luftfreie Kohlensäure 30 und 15 Minuten ein, und zwar mit einer Schnelligkeit von 80—100 Blasen in der Minute; dieser Teil der Lösung, durch welchen man nur 15 Minuten Kohlensäure streichen liess, blieb aber noch weitere 15 Minuten im Wasserbade von 15° C. stehen. Darauf wurde das Chininkarbonatvolumen aus beiden Lösungen bestimmt; dasselbe betrug genau je 1,4 ccm. Uebrigens sei hier erwähnt, dass auf das Volumen des Chininkarbonats auch eine etwas Luft enthaltende Kohlensäure gar keinen Einfluss ausübt. — Sehen wir jetzt genauer die von Hesse mit der Carbodioxydprobe erhaltenen Resultate und die daran geknüpften Folgerungen an:

	Bei reinem Sulfat		Chinin. sulfuric. Ph. G. III		
Versuche	1	2	3	4	5
Eintritt der Abscheidung nach	4	9	5	6½—7	8 Minuten
Menge des Karbonats	1,3—1,4	1,3—1,4	1,8	1,2	1,2 ccm.

1) Vielleicht dürfte folgende von mir gemachte Beobachtung Anhaltspunkte zur Erklärung dieser Erscheinung geben. Ich hatte Eierkonserven auf ihre Tauglichkeit zu prüfen. Proben davon hatte ich unter anderen in zwei zur Anstellung meiner Chininprüfungsmethode empfohlenen Glaszylindern aufbewahrt. Nach einigen Tagen wurden diese beiden Zylinder, nachdem der Inhalt derselben verbraucht war, zur Anstellung der Carbodioxydprobe verwendet, doch sei hier erwähnt, dass der Diener des Laboratoriums unterlassen hatte, die Zylinder auszuspülen, da in denselben mit unbewaffnetem Auge nichts Fremdartiges wahrgenommen werden konnte. Eine Chininlösung, die vorher nach ½ stündigem Einleiten von Kohlensäure mehr als 1,0 ccm Chininkarbonat ergeben hatte, gab, in die beiden erwähnten Zylinder pipettiert und dann derselben Probe unterworfen, keine Spur eines Niederschlages mehr; am andern Tage hatten sich allerdings geringe Mengen eines solchen abgeschieden.

Den Versuch 1 hat Hesse schon früher, bei Gelegenheit seiner ersten Erwiderung angestellt, so dass diesmal Hesse mit der Karbodioxydprobe im Ganzen 4 Versuche angestellt hat. Für reines Sulfat erhält Hesse auch diesmal genau dasselbe Volumen an Chininkarbonat wie früher, nur sehen wir im Eintritt der Abscheidung des letzteren bei den beiden Versuchen einen bedeutenden, 4 : 9, Unterschied. Was ist der Grund?

Wie eben dargethan, ist Versuch 2 ein Anfangsversuch, der Kohlensäureapparat enthielt also entschieden Luft, wenn auch in Spuren. Wenn es also Hesse ernstlich darum zu thun gewesen wäre, meine Methode zu prüfen, dann hätte er das gethan, was ich in meiner erwähnten Abhandlung, in derem Besitze Hesse ist, verlange, dass also der Anfangsversuch aus angeführten Gründen mindestens einmal wiederholt werde. Er hätte dann gefunden, dass auch diesmal der Eintritt der fraglichen Abscheidung nach 4 Minuten erfolgt wäre. Auf S. 121 seiner Erwiderung drückt Hesse gleichsam seine Verwunderung darüber aus, dass die Menge der Abscheidung von Chininkarbonat, welche für reines Sulfat eine konstante ist, für Chininsulfat Pharm. G. III, noch mehr aber Pharm. G. II eine variable ist. Ich weiss nicht, was ich davon halten soll! Es ist jedenfalls ein Zeichen, dass Hesse von der Karbodioxydprobe keine richtige Vorstellung hat, oder aber immer noch in dem Irrtum befangen ist, dass der Gehalt an Verunreinigung im Chininsulfat Pharm. G. III resp. Pharm. G. II ein konstanter ist. Nach meinen bisherigen Erfahrungen beträgt dieser Gehalt im *Chinin. sulfuric. Jobst Pharm. G. III* 1—5 %, im *Chinin. sulfuric. Jobst Pharm. G. II* 7—10, ja 12 %, ist also sehr variabel; ebenso variabel muss auch die Menge der Abscheidung — wo eine solche noch erfolgt — sein, die man mit der Karbodioxydprobe aus einem solchen Sulfat erhält, da diese Probe eine dem Prozentgehalt der Verunreinigung entsprechende konstante Menge von Chininkarbonat ergiebt, welche bekanntlich ganz unabhängig von der qualitativen Zusammensetzung der Verunreinigung ist. Hesse's Versuche beweisen in eklatanter Weise das Gegenteil von dem, was Hesse beweisen wollte: sie beweisen die Vorzüglichkeit der Probe. Hesse findet, dass für chemisch reines Chininsulfat die Menge des Chininkarbonats konstant ist, für *Chinin. sulfuric. Ph. G. III* im Versuch 3 findet Hesse 1,8 ccm Karbonat, ein Zeichen, dass dieses Salz nur 1 % Verunreinigung enthielt, für 2 andere Muster dieses Salzes, in den Versuchen 4 und 5, findet Hesse je 1,2 ccm Chininkarbonat, ein Zeichen, dass in diesen die Verunreinigung je 3 % betrug. Wenn Hesse gründlicher gewesen wäre, dann hätte er auch Beobachtungen angestellt über die Qualität der Abscheidung während des Einleitens

von Kohlensäure; er hätte dann gefunden, dass in den Versuchen 1 und 2, bei reinem Sulfat, die Abscheidung keine körnige Beschaffenheit annahm, in dem Versuch 3 zum Teil, in den Versuchen 4 und 5 ganz eine körnige Beschaffenheit annahm. Die von Hesse angeführten Ergebnisse der Wasserprobe bestätigen seine eben erwähnten Ergebnisse der Karbodioxydprobe. Der Wasserverbrauch in den Versuchen 3, 4 und 5 beträgt: 10,5, 11,0 und 11,5 ccm. Daraus ergiebt sich, dass der Titer pro % Verunreinigung im Versuch 3 — 0,5 ccm, im Versuch 4 gegen 0,4 ccm, im Versuch 5 — 0,5 ccm ausmacht. Im Versuch 3 besteht demnach die Verunreinigung aus Cinchonidin und etwa 30 % Hydrochinin, im Versuch 4 aus Cinchonidin allein oder nur bis 3 % Hydrochinin[1]), im Versuch 5 wie in 3. In allen 3 Mustern von Chininsulfat Ph. G. III kann kein Chinidin selbst in Spuren angenommen werden, weil dann der Titer pro % Verunreinigung bedeutend mehr betrüge. Ich frage jetzt Hesse, ob er mir eine Chininprüfungsmethode nennen kann, die ähnliche Resultate auch nur annähernd giebt. Selbst wenn Hesse an der Richtigkeit des durch die kombinierte Anwendung beider Proben erhaltenen Ergebnisses von der qualitativen Zusammensetzung der Verunreinigung zweifelt, da er darüber noch gar keine Erfahrungen hat, so wird er doch zugestehen müssen, dass die Karbodioxydprobe als quantitative Methode, bei relativ grosser Einfachheit, für praktische Zwecke exakt und empfindlich ist. Darauf weist der Umstand hin, dass Hesse für sein chemisch reines Sulfat zu verschiedenen Zeiten konstante Resultate erhalten hat, aber auch der Umstand, dass Hesse für seine Chininsulfate Pharm. G. III verschiedene Resultate erzielt hat, denn Hesse wird doch allen Ernstes nicht glauben, dass die Quantität der Verunreinigung in den verschiedenen Mustern seines eben erwähnten Chininsulfats konstant ist; dazu kennt Hesse die Ammoniakprobe zu gut.

Indem Hesse auf pag. 122 seiner Abhandlung auch die Anwendung meiner beiden Proben auf salzsaures Chinin streift, meint er, dass zu den „obigen Komplikationen“ noch die, welche durch das Chlornatrium hervorgerufen werden, das sich bei der betreffenden Wechselzersetzung bildet, hinzukommen. Darauf habe ich zu erwidern: Da beide Proben eine rationelle Grundlage haben und höchst einfach in der Ausführung sind, da wir ferner gesehen haben, welche Bewandtnis es mit den Hesse'schen allotropen Modifikationen des Chininsulfats hat, so kann bei genauer Einhaltung der betreffenden Vorschriften von Komplikationen garnicht die Rede sein. Bei der Prüfung des salzsauren

[1]) Pharm. Zeitschrift für Russland 1895, pag. 626.

Chinins mit meinen beiden Proben[1]) könnten allerdings das überschüssige Natriumsulfat und das sich bildende Chlornatrium Komplikationen hervorrufen, doch werden diese vollkommen dadurch beseitigt, dass ich das schwefelsaure Natrium als chemisch reines, wasserfreies Salz in genau bestimmter Menge anwenden lasse. Ferner haben direkte Versuche gezeigt, dass das sich bildende Chlornatrium in der Verdünnung, in welcher es in der bewussten Chininlösung enthalten ist, und zwar mit 0,0215 g auf je 5 ccm, gar keinen Einfluss weder auf die Löslichkeit der reinen Chininbase noch auf die mit den Nebenalkaloiden verunreinigte Chininbase hat.

Wie schon bei Gelegenheit meiner ersten Erwiderung[2]) erwähnt, legt mir Hesse Bezeichnungen unter, die ich gar nicht gethan habe. Das sehen wir auch diesmal. So sagt Hesse auf pag. 122, zweiter Absatz, dass ich mittelst meiner beiden Proben in einem Cinchonidinhydrochlorat und in zwei Mustern von Chininhydrochlorat „reichliche Mengen" von Hydrochinin entdeckt hätte.

Ich habe nochmals meine Abhandlung[3]) durchgesehen, doch konnte ich nirgends diese Bezeichnung, oder Ziffern, die Hesse im Entferntesten zu dieser Bezeichnung berechtigen konnten, finden.

So sehen wir, dass Unrichtigkeit und Ungenauigkeit wie ein roter Faden die in Rede stehende Abhandlung Hesse's durchziehen; ja selbst sein Schlusssatz enthält eine Unrichtigkeit, wenn er sagt: „im übrigen ist es mir ganz einerlei, was Kubli in diesen Salzen[4]) nach seiner Methode findet." Bis jetzt hat Hesse genau das Gegenteil von dem bewiesen, was er in diesem Schlusssatz ausspricht.

Kiew, den 30. August 1897.

---

1) Pharm. Zeitschrift für Russland 1896, pag. 705, auch Ph. Zentralhalle 1897, pag. 17.

2) Archiv der Pharm. 1896, pag. 581 und 582.

3) Pharm. Zeitschrift für Russland 1896, pag. 723 und 738, auch Pharm. Zentralhalle 1897, pag 17.

4) Chininsalzen.

Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde.

Von H. Beckurts und J. Troeger.

II. Mitteilung.

(Aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der herzogl.-technischen Hochschule zu Braunschweig.)

(Eingegangen den 18. 12. 1897.)

In unserer ersten Mitteilung[1]) über die Bestandteile des Angosturaöles hatten wir festgestellt, dass das Oel im Wesentlichen aus einem Sesquiterpen und einem Kampfer besteht. Für den letzteren hatten wir, da er eine hydratische Verbindung eines Sesquiterpens darstellt, vorläufig den Namen „Galipenalkohol" und für das Sesquiterpen den Namen „Galipen" vorgeschlagen. Trotzdem nun das Terpen durch Wasserentziehung aus dem kampferhaltigen Rohöl, bezw. aus dem Kampfer selbst gemonnen werden kann, dürfte es doch nicht mit dem im ursprünglichen Rohöle enthaltenen Sesquiterpen identisch sein, sondern vielmehr als ein Invertierungsprodukt des letzteren anzusehen sein. Zu dieser Annahme wird man genötigt, wenn man das Drehungsvermögen des Rohöles mit dem Drehungsvermögen der beiden aus dem Oele isolierten Bestandteile, des Galipenalkohols und des Galipens, vergleicht. Der Galipenalkohol, so wie wir ihn aus dem Rohöle isolierten, erwies sich als optisch inaktiv, das daraus oder aus dem Rohöle durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gewonnene, in unserer ersten Abhandlung als Galipen bezeichnete Sesquiterpen aber als rechts drehend, während dem Rohöle ein starkes Linksdrehungsvermögen zukommt. Dieser Widerspruch lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, dass das Essigsäureanhydrid eine Invertierung des ursprünglich im Rohöle enthaltenen Terpens bewirkt hat. Mit dieser Annahme würde aber auch die Bezeichnung „Galipen" für das rechtsdrehende, aus dem Rohöle isolierte Sesquiterpen schlecht gewählt sein, denn es würde somit nicht das im Rohöle enthaltene Sesquiterpen, sondern ein aus diesem durch Inversion entstandenes Terpen mit dem Namen „Galipen" bezeichnet werden. Aus den im Nachfolgenden angeführten Versuchen, die nur als vorläufig orientierende

[1]) Diese Zeitschr. 235, 518.

zu betrachten sind, und die wir in allernächster Zeit mit grösseren Oelmengen wiederholen werden, geht aber zur Genüge hervor, dass es thatsächlich gelingt, aus dem Rohöle das linksdrehende Sesquiterpen zu isolieren. Gleichzeitig aber lehren auch diese Versuche, dass das im Angosturaöl enthaltene Sesquiterpen hinsichtlich seiner Invertierung ein sehr verschiedenes Verhalten bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Rohöl zeigt, denn wir haben nicht allein rechts- und linksdrehende Modifikationen, sondern auch inaktives Terpen gewinnen können.

Für die zunächst angeführten Versuche haben wir ein Oelgemisch verwendet, welches aus den verschiedensten Fraktionen bestand, die wir bei den mannigfaltigen Versuchen, den Galipenalkohol aus dem Rohöl durch fraktionierte Destillation zu gewinnen, erhalten hatten. Dieses Oelgemisch musste in der Hauptsache das Sesquiterpen mit wenig Galipenalkohol gemischt enthalten, ausserdem noch höhersiedende Produkte, die vielleicht als Polymerisationsprodukte des ursprünglichen Sesquiterpens anzusehen sein dürften. Von diesem Oelgemisch haben wir einen Teil mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre bei ca. 130—140° behandelt. Das Resultat war dasselbe, als wie bei der Behandlung des Rohöles oder des Galipenalkoholes mit Essigsäureanhydrid. Nach vollendeter Umsetzung schwamm das Terpen auf dem überschüssigen Essigsäureanhydrid, bezw. der durch Wasseraufnahme gebildeten Essigsäure. Das durch Verdünnen mit Wasser völlig zur Abscheidung gebrachte Oel wurde genau in derselben Weise behandelt, wie wir bereits schon in der ersten Abhandlung beschrieben haben. Auch hier wieder machte sich die auffallende Thatsache bemerkbar, dass trotzdem das Oel bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde, bei der Destillation des getrockneten, absolut neutral reagierenden Oeles eine nicht unwesentliche Menge einer farblosen, sauer reagierenden Flüssigkeit bei ca. 110—140° überging. Dieser Siedepunkt lässt sowohl Essigsäureanhydrid als auch Essigsäure vermuten. Es ist nun wohl denkbar, dass vom Oel aufgenommenes Anhydrid eine saure Reaktion des Oeles ausschliessen würde, und dass sich dieses Anhydrid durch ganz gelindes Erwärmen des Oeles entfernen lässt; hingegen dürfte die Anwesenheit von Essigsäure in dem bei der oben genannten Temperatur übergehenden Destillate nicht auf freie vom Oel aufgenommene Essigsäure zurückzuführen sein. Vielleicht lässt sich der Gehalt an Essigsäure dadurch erklären, dass man die Annahme eines Esters macht, und die Bildung der Essigsäure auf einen Zerfall dieses Esters zurückführt. Galipenalkohol könnte sich beispielsweise mit Essigsäureanhydrid umsetzen zu dem nachstehenden Ester:

$$2\ C_{15}H_{25}OH + (CH_3CO)_2O = 2\ C_{15}H_{25}O\,CO\,CH_3 + H_2O,$$

und dieser könnte nun weiterhin in der Wärme zerfallen gemäss der nachstehenden Gleichung:

$$C_{15}H_{25}O\,CO\,CH_3 = C_{15}H_{24} + CH_3 \cdot COOH.$$

Auf jeden Fall lässt sich das Sesquiterpen von den sauren Bestandteilen befreien, wenn man den von uns bereits in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Weg einschlägt. Man erhält schliesslich bei der fraktionierten Destillation die Hauptmenge als gelbes Oel, das in der Hauptsache innerhalb 258 und 260° übergeht. Der Rest des Oeles geht bis 280° über, und wir dürfen wohl hier den höheren Siedepunkt auf eine partielle Beimischung von Polymerisationsprodukten zurückführen (vergl. diese Zeitschr. 235, 534). Es war nun von Interesse, ob das Drehungsvermögen für ein rechtsdrehendes Sesquiterpen sprach. Die Drehung des Oeles ergab im 100 mm Rohr + 20° (bei früheren Versuchen hatten wir gefunden + 18°). Nicht allein das Rechtsdrehungsvermögen des so gewonnenen Sesquiterpens spricht für die Identität desselben mit dem von uns in der ersten Abhandlung unter dem Namen Galipen beschriebenen Terpen, sondern auch der Schmelzpunkt des mit Eisessigbromwasserstoff erhaltenen Bromwasserstoffadditionsproduktes, der bei 123° gefunden wurde.

Nachdem durch diesen Versuch erwiesen war, dass das aus dem links drehenden Oelgemisch mittelst Essigsäureanhydrid isolierte Sesquiterpen ein deutliches Rechtsdrehungsvermögen besitzt, haben wir das erwähnte Oelgemisch mit einem anderen wasserentziehenden Mittel, nämlich mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, in der Erwartung, das letztere würde nicht invertierend wirken. Unsere Vermutung hat sich bestätigt, denn wir gelangten thatsächlich zu einem linksdrehenden Sesquiterpen. Um die Wasserabspaltung mittelst Phosphorsäureanhydrid zu erreichen, haben wir das vorerwähnte Oelgemisch einen Tag lang mit Phosphorsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Anhydrid wie Oel nahmen hierbei eine tiefrotbraune Färbung an, während gleichzeitig das Anhydrid infolge der Umsetzung zu Phosphorsäure in einen festen Bodensatz überging. Das von diesem durch Abgiessen getrennte Oel zeigte bei der fraktionierten Destillation den Siedepunkt 255—260° und erwies sich als linksdrehend. Nochmalige Behandlung mit Phorphorsäureanhydrid änderte nichts an der optischen Aktivität des Oeles. Dass ein Sesquiterpen in dem so gewonnenen Oele vorliegt, beweist die nachstehende Analyse:

0,2052 g Substanz gaben 0,660 g CO_2 entsprechend 0,180 g C = 87,72% C und 0,2152 g H_2O entsprechend 0,023911 g H = 11,65% H

Ein Sesquiterpen von der Formel $C_{15}H_{24}$ verlangt
88,24 % C
11,76 % H.

Das so durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Oelgemisch resultierende Oel zeigt eine schwach hellgrüne Färbung, besitzt annähernd denselben Siedepunkt, wie die aus dem gleichen Oelgemisch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gewonnene rechtsdrehende Modifikation, unterscheidet sich aber von dieser durch ihr Linksdrehungsvermögen, welches wir zu —10° im 100 mm Rohre ermittelten. Auffallend ist, dass beim Schütteln mit Eisessigbromwasserstoff, bezw. Chlorwasserstoff, selbst nach tagelangem Stehen feste Additionsprodukte nicht zur Abscheidung gelangen, sondern nur Oele resultieren, die nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Aether der sauren Flüssigkeit sich entziehen lassen. Nach dem Verdunsten der vorher getrockneten ätherischen Ausschüttelung hinterblieben dunkle Oele, von denen das mittelst Eisessigchlorwasserstoff dargestellte einige kleine Krystallnadeln beim längeren Stehen ausschied! (Smp. 113°.) Da diese Oele eine weitere Reinigung nicht zuliessen, so haben wir vorläufig die Frage dahingestellt sein lassen, ob in ihnen das unveränderte verunreinigte Oel oder Additionsprodukte der Halogenwasserstoffe an das Sesquiterpen von öliger Beschaffenheit vorliegen.

Durch die verschiedene Behandlung ein und desselben Oelgemisches mit wasserentziehenden Mitteln sind wir also zu optisch verschiedenen Modifikationen gelangt, und zeigen die oben erwähnten Versuche, dass durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid ganz entschieden eine Inversion herbeigeführt wird.

Bei den verschiedenen Fraktionierversuchen, die wir mit dem Rohöle zur Isolierung des Galipenalkohols angestellt hatten, ergaben sich zuweilen Fraktionen, durch deren optische Inaktivität wir anfangs zu der Annahme verleitet wurden, es läge in solchen Fraktionen der gewünschte Galipenalkohol vor, während eine Analyse dieselben als ein Gemisch von Alkohol und Terpen erkennen liess. Wir haben nun auch derartige, gewöhnlich zwischen 260—270° übergegangene Destillate mit Phosphorsäureanhydrid in analoger Weise wie das oben erwähnte Oelgemisch behandelt und sind auf diese Weise zu einem optisch inaktiven Sesquiterpen gelangt. Dasselbe bildet nach einmaliger Destillation ein Oel von bläulicher bis grünlicher Färbung, das innerhalb der Grade 256 und 260 übergeht und optisch als völlig inaktiv sich erweist.

Dass in der genannten inaktiven Fraktion ein Terpen vorliegt, beweist die nachstehende Analyse:

0,1799 g Substanz gaben 0,5823 g CO_2 entsprechend 0,15881 g C = 88,27% C
und 0,1862 g H_2O entsprechend 0,02069 g H = 11,49% H.

Die Formel $C_{15}H_{24}$ verlangt: 88,24% C
11,76% H.

Durch diese angeführten Versuche ersieht man, dass das Sesquiterpen sowohl als inaktive Modifikation, als auch als rechts- bezw. linksdrehende Form isoliert werden kann, und dass Essigsäureanhydrid bezw. Essigsäure auf das im Rohöl enthaltene Terpen invertierend wirken.

Da uns die Isolierung des sauerstoffhaltigen Bestandteiles des Angosturaöles, des sog. Galipenalkoholes nur ein einziges Mal bei der fraktionierten Destillation des Rohöles gelungen war, und aus der so häufig bei der Destillation auftretenden Wasserabspaltung in diesem sauerstoffhaltigen Bestandteile eine hydratische Verbindung, ähnlich dem Caryophyllenalkohol anzunehmen war, so haben wir auch den Aufbau des Alkohols durch Anlagerung von Wasser an das Terpen versucht. Der erste von uns in dieser Richtung angestellte Versuch wurde mit dem aus dem Rohöle isolierten rechtsdrehenden Terpen vom Siedepunkte 256—260° ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden nach Vorschrift von Wallach und Walker 25 g des Terpens mit einem Gemisch von 1000 g Eisessig, 40 g Wasser und 20 g konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und wurde das nach dieser Zeit erhaltene Reaktionsgemisch nach Zusatz von viel Wasser mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging neben Essigsäure ein Oel langsam mit den Wasserdämpfen über, während allerdings ein nicht unbeträchtlicher Teil von verharztem Oel in dem Destillationsgefässe zurückblieb. Dieser verharzte Anteil wurde beim Erkalten fest, war in Aether leicht löslich, in Alkohol und den sonstigen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Da eine Reinigung der tiefschwarz gefärbten ätherischen Lösung durch Tierkohle sich als unmöglich erwies, so haben wir auf eine weitere Untersuchung dieses Anteiles verzichtet. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der Essigsäure befreit, dann mit Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei niederer Temperatur vom Aether befreit. Wir erhielten so ein optisch inaktives Oel, dessen Analyse aber nicht den für den Alkohol berechneten Werten entsprach, sondern ziemlich auf die Werte des Sesquiterpens stimmte. Es wurde deshalb eine Reinigung des Oeles durch Destillation vorgenommen. Hierbei ergab sich, dass die Hauptmenge des Oeles innerhalb der Grade 255 und 258 überging. Auch die Analyse bestätigte, dass in dem inaktiven Oele von obigem Siedepunkte nur ein Terpen, nicht der gewünschte Alkohol vorlag.

Analyse:

0,1798 g Substanz gaben 0,5798 g CO_2 entsprechend 0,15813 g C = 87,95% C und 0,1858 g H_2O entsprechend 0,02064 g H = 11,48% H.

Die Formel $C_{15}H_{24}$ verlangt	Die Formel $C_{15}H_{26}O$ verlangt
C = 88,24%	C = 81,08%
H = 11,76%	H = 11,71%.

Es ist also bei dem oben angeführten Prozesse nicht eine Wasseranlagerung eingetreten, sondern das rechtsdrehende Terpen ist bloss in ein inaktives Terpen umgewandelt worden. Da nun das rechtsdrehende, von uns in der ersten Abhandlung mit dem Namen „Galipen" bezeichnete Terpen nicht das in dem ursprünglichen Rohöle vorhandene Terpen darstellt, sondern ein invertiertes Produkt desselben ist, so konnte der Grund der Nichtüberführbarkeit in den Alkohol in dem falsch gewählten Ausgangsmaterial zu suchen sein, denn bekanntlich lässt sich aus dem Caryophyllenalkohol durch wasserentziehende Mittel nicht das Caryophyllen, sondern ein mit diesem isomeres Terpen, das sog. Cloven gewinnen, und umgekehrt lässt sich durch Hydratation das Cloven nicht wieder in den Caryophyllenalkohol überführen. Da nun nach unserer bisherigen Annahme das Rohöl ein Gemisch eines Terpens mit wenig der hydratischen Verbindung darstellt, so war anzunehmen, dass das Rohöl, in dem das Terpen in seiner ursprünglichen Form vorliegt, ein viel besseres Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Alkohols bieten müsse, zumal ja die Beimengung des Alkohols nicht hinderlich sein kann, da diese ja als Endprodukt der Wasseranlagerung gewünscht wird. Wir haben daher unter den oben schon geschilderten Bedingungen 25 g des Angosturarohöles mit dem Säuregemisch behandelt und im Uebrigen analog dem ersten Versuche gearbeitet. Das Reaktionsprodukt liess sich auch bei diesem zweiten Versuche nur sehr schwer verflüchtigen, während wieder ein nicht unbeträchtlicher Teil als verharztes Produkt in dem Destillationsgefäss zurückblieb. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel war ziemlich dunkel gefärbt und wurde zur weiteren Untersuchung nur mit wasserfreiem schwefelsauren Natrium getrocknet. Eine Analyse des trocknen Oeles ergab Werte, die, wenn sie auch nicht ganz genau den für ein Sesquiterpen berechneten Werten entsprechen, doch keinen Zweifel aufkommen lassen, dass auch bei diesem zweiten Versuche der Aufbau des Alkohols missglückt ist, und dass in dem fraglichen Oele nur ein Terpen vorliegt. Wir haben das Oel noch auf seinen Siedepunkt geprüft und fanden, dass die Hauptmenge des Oeles zwischen 255 und 265° überging, also bei einer Temperatur, bei der im Wesentlichen auch die bisher beschriebenen optisch verschiedenen Modifikationen des Sesquiterpens

destillierten. Die Farbe des destillierten Oeles ist schwach bläulichgrün, gestattet aber trotzalledem in kurzer Schicht das optische Drehungsvermögen zu bestimmen. Dasselbe fanden wir im 20 mm Rohr zu $+1.7^0$, was für ein 100 mm Rohr berechnet, ein Drehungsvermögen von $+8.5^0$ ergeben würde. Auffallend ist das Rechtsdrehungsvermögen des Oeles, denn das in dem Rohöle ursprünglich vorhandene Sesquiterpen dürfte, wie wir oben schon erwähnt haben, wohl ein linksdrehendes sein, es scheint also, als wenn hier wieder die bei dem Hydrierungsversuch angewandte Essigsäure eine Inversion bewirkt hätte. Da wir vorläufig wegen Mangel an Ausgangsmaterial weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Alkohols nicht unternehmen konnten, so müssen wir vorläufig die Frage offen lassen, ob eine künstliche Bildung des Galipenalkohols möglich ist oder nicht.

Wir hatten schon oben erwähnt, dass die schwach linksdrehende Modifikation des aus dem Oelgemisch erhaltenen Sesquiterpens selbst bei langem Stehen mit Eisessigbromwasserstoff nicht unter Bildung eines festen Bromwasserstoffadditionsproduktes reagierte. Aehnliche auffallende Erscheinungen scheinen auch das inaktive, sowie das schwach rechtsdrehende Terpen $(+8.5^0)$ zu zeigen. Während nämlich das von uns bisher mit dem Namen Galipen bezeichnete Sesquiterpen, für das wir ein Drehungsvermögen von $18-20^0$ nach rechts ermitteln konnten, mit einem rauchenden Eisessigbromwasserstoff binnen sehr kurzer Zeit unter Auftreten starker Färbungen reagierte, zeigte sowohl das schwach rechsdrehende als auch das inaktive Terpen weder die Abscheidung eines festen Additionsproduktes, noch traten die intensiv rotvioletten Färbungen sofort auf, sondern das Oel behielt vielmehr eine Zeit seine Färbung bei, schwamm auf dem Eisessig und erst nach und nach trat eine rotbraune Färbung der Flüssigkeit ein. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der optisch verschiedenen Modifikationen des Terpens zu geben, sind wir bisher noch nicht im Stande.

(Fortsetzung folgt.)

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.



ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 235. Heft 9.

(Schluss des Bandes.)

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1897.



Ausgegeben den 31. Januar 1898.

INHALT.

Seite

H. Beckurts und **J. Troeger,** Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde (Schluss) 641
J. Troeger und **E. Ewers,** Ueber die Einwirkung von Zinkhydroxyd bezw. Cadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon 644
Ed. Schaer, Neue Ergebnisse aus Java über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchonapflanze 647
R. Boehm, Ueber Curare und Curarealkaloide 660
A. van Son, Ueber einige Abkömmlinge des Tropins 685
B. Grützner, Ueber Salze der phosphorigen Säure 693
Th. Poleck, Zur Rhodinolfrage 699
Inhaltsverzeichnis 705

Eingegangene Beiträge.

Ed. Schaer, Ueber die Stammpflanze des Ocotillawachses, Fouquiera splendens.
W. Luboldt, Ueber das Scopolamin und das Scopolin.
E. Schmidt, Ueber aktives und inaktives Scopolamin.
H. Pommerehne, Ueber Pseudotheobromin und seine Isomeren.
M. Elfstrand, Ueber Strychnos lanceolaris, die Stammpflanze des Blay-Hitam.
J. Katz, Ueber die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Tinkturen.
R. Biermann, Ueber den Bau und die Entwickelung der Oelzellen und die Oelbildung in ihnen.

(Geschlossen den 29. XII. 1897.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.

Da nach unserer Vermutung in dem Angosturarohöle ein linksdrehendes Sesquiterpen, das erst bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in die rechtsdrehende Modifikation übergeht, enthalten sein muss, und die bisher von uns erhaltenen Terpene, falls sie überhaupt links drehen, nur ein sehr geringes Linksdrehungsvermögen besitzen, was durchaus nicht im Einklang steht mit der starken Ablenkung des Rohöles (im 100 mm Rohr —50⁰), so haben wir weitere Versuche unternommen, mit Hülfe des Bromwasserstoffadditionsprodukts das in dem ursprünglichem Rohöle enthaltene Terpen zu isolieren, und sind diese Versuche, soweit wir es bis jetzt beurteilen können, wohl geeignet, zu dem stark linksdrehenden Terpen des Rohöles zu gelangen. Zunächst zeigte sich, dass das Rohöl mit starkem Eisessigbromwasserstoff ausserordentlich rasch und glatt reagiert. Bringt man kleine Mengen des Rohöles mit ungefähr dem 10fachen Volumen von rauchendem Eisessigbromwasserstoff im Schüttelzylinder zusammen, so tritt sofort die tief rotviolette Färbung ein und bereits nach ca. 10 Minuten erfolgt die Abscheidung von Krystallen, deren Menge sich beim Schütteln zusehends vermehrt. Bei den verschiedensten in dieser Richtung angestellten Versuchen zeigten die einzelnen Krystallabscheidungen ein sehr verschiedenes Verhalten. Zuweilen waren es körnige Krystalle, in den meisten Fällen jedoch gut ausgebildete prismatische Nadeln. Durchweg besassen die ausgeschiedenen Krystalle die intensive Färbung der Flüssigkeit, aus der sie ausgeschieden waren. In einzelnen Fällen genügte nach dem Sammeln, was gewöhnlich nach ca. 12 Stunden langer Einwirkung erfolgte, ein wiederholtes Auswaschen mit Eisessig, um die färbenden Stoffe völlig zu entfernen, in den bei weitem meisten Fällen waren jedoch die Krystalle mit öligen Beimengungen durchsetzt, deren Entfernung nur sehr schwierig mittelst Eisessig sich bewerkstelligen lässt. Am besten lassen sich diese öligen Bestandteile beseitigen, wenn man die lufttrockenen Krystalle mit kaltem Alkohol digeriert und wäscht. Der beim Filtrieren abfliessende Alkohol enthält dann die öligen Bestandteile und ist ziemlich dunkel gefärbt. Mit Hülfe dieser Behandlung gelangt man zu einem fast rein weissen krystallinischen Produkte. Eigentümlich ist, dass, wenn nach dem Sammeln des Bromwasserstoffadditionsproduktes aus der Eisessiglösung die letztere beim Aufbewahren nochmals Krystalle abscheiden sollte, dass dann diese zweite Krystallfraktion nach dem Auswaschen mit Eisessig sofort weisse, analysenreine Substanz ergiebt. Der Schmelzpunkt des aus dem Rohöle gewonnenen Hydrobromids wurde bei 123⁰ gefunden, war also derselbe wie derjenige des aus dem rechtsdrehenden Terpen, dem sog. Galipen erhaltenen Hydrobromids. Wir haben nun auf die eben beschriebene Weise eine grosse Menge

des Hydrobromids uns dargestellt behufs Ueberführung desselben in ein linksdrehendes Terpen. Um vom Hydrobromid durch Abspaltung vom Bromwasserstoff zu dem Terpen zu gelangen. sind nach O. Wallach[1]) 3 verschiedene Wege möglich. Die Zersetzung des Hydrobromides durch Kochen mit Wasser ist zwar anwendbar. wird aber nicht gerade empfohlen. Den zweiten Weg, Einwirkung von essigsaurem Natrium bei Anwesenheit von Eisessig auf das Hydrobromid haben wir nicht eingeschlagen, weil die Möglichkeit nach den bisher gemachten Erfahrungen nicht ausgeschlossen war, dass der Eisessig eine Inversion des Terpens bewirken könne. Wir haben daher den dritten möglichen Weg gewählt und das Hydrobromid mit Anilin behandelt. Zu diesem Zwecke haben wir das Bromwasserstoffprodukt (5 g) mit der doppelten Gewichtsmenge von Anilin ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat sehr bald die Abscheidung von Anilinhydrobromid ein. Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr zur Entfernung des Anilinhydrobromides und des überschüssigen Anilins mit Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure geschüttelt, und dann das abgeschiedene Oel bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Gereinigt wurde das ziemlich dunkel gefärbte Oel durch Destillation mit Wasserdampf, wobei allerdings ein nicht unwesentlicher Teil des Oeles, der infolge der Schwerflüchtigkeit desselben leicht verharzt, verloren geht. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel besass eine hellgelbe Farbe. Die Menge desselben mochte wohl 1 g betragen. An eine Reinigung durch Destillation war daher nicht zu denken, wir haben daher mit der geringen Menge des Oeles in ätherischer Lösung das Drehungsvermögen bestimmt und fanden, dass dem so gewonnenen Oele ein sehr hohes Linksdrehungsvermögen zukommt.

Einen zweiten Versuch haben wir in derselben Weise mit 20 g des Hydrobromides ausgeführt, doch haben wir diesmal zur Reinigung des Oeles nicht die Destillation mit Wasserdampf gewählt. sondern das Oel fraktioniert destilliert. Hierbei ging die Hauptmenge des Oeles bei 255—265° über. Bei einer wiederholten Destillation ging fast die ganze Menge bei 265° über. Da durch diese wiederholte Destillation auch hier eine wesentliche Verminderung der Substanz herbeigeführt wurde, so haben wir auf eine weitere Beschreibung der physikalischen Eigenschaften dieses Oeles vorderhand verzichten müssen und haben wir nur sein starkes Linksdrehungsvermögen auch bei diesem zweiten Versuche konstatieren können. Interessant ist das Verhalten dieses stark linksdrehenden Terpens gegen Eisessigbrom-

[1]) O. Wallach. Ann. 238, 78.

wasserstoff. Bringt man beide zusammen, so beobachtet man, nicht wie bei dem Rohöle und bei dem stark rechtsdrehenden Terpen (Galipen) die beschriebene intensive Färbung, sondern die Flüssigkeit färbt sich nur etwas dunkelgelb und beim Schütteln erstarrt innerhalb weniger Minuten das Ganze zu einem weissen Krystallbrei (Smp. 122°). Es wird nun unsere nächste Aufgabe sein, grössere Mengen dieses linksdrehenden Oeles zu gewinnen und die physikalischen Eigenschaften desselben, sowie seiner Derivate zu ermitteln. Das Terpen hat ja viel Aehnlichkeit mit dem in so vielen ätherischen Oelen enthaltenen Cadinen und die Möglichkeit ist immerhin noch nicht ganz ausgeschlossen, dass in dem von uns bisher nur in kleiner Menge erhaltenen stark linksdrehenden Terpene Cadinen vorliege. Zwei Faktoren sprechen jedoch vorläufig hiergegen, nämlich der bei weitem niedriger liegende Siedepunkt unseres Terpens, sowie der Umstand, dass es uns bisher hat noch nicht trotz verschiedener Versuche gelingen können, ein Jodwasserstoffprodukt darzustellen. Wir beabsichtigen daher, sobald uns grössere Mengen von Rohöl wieder zur Verfügung stehen, diesen fraglichen Punkt aufzuklären, was ja um so leichter möglich, als von Cadinen sowohl als auch von seinen Derivaten die physikalischen Eigenschaften zur Genüge bekannt sind.

Erwähnen wollen wir noch, dass aus dem Angosturarohöl sich durch Eisessigchlorwasserstoff das Chlorhydrat (Smp. 114°) gewinnen lässt, die Darstellung eines Jodhydrates gelang nicht.

Auffallend ist, dass das aus dem Rohöl gewonnene Hydrobromid nicht allein bloss denselben Schmelzpunkt zeigt, wie das aus dem sog. Galipen gewonnene Hydrobromid, sondern dass auch beide Derivate in Chloroformlösung eine Ablenkung nach links im Polarisationsapparat zeigen. Die Ermittelung des Drehungsvermögens der Hydrobromide würde besonders massgebend sein für die Beantwortung der Frage: „Liegt in dem starkslinksdrehenden Terpen das Cadinen oder ein anderes Terpen vor?“ Im Weiteren wird es von Interesse sein, festzustellen, was für ein Drehungsvermögen und sonstige Eigenschaften das Terpen besitzt, das aus dem Hydrobromid des sog. Galipens mittelst Anilin sich wird isolieren lassen und hoffen wir auch hierüber in Kürze weitere Mitteilungen machen zu können.

Ueber die Einwirkung von Zinkhydroxyd bezw. Cadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon.

Von J. Troeger u. E. Ewers.

(Aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der herzogl.-technischen Hochschule zu Braunschweig.)

(Eingegangen den 18. 12. 1897.)

Die wiederholt bei den analytischen Arbeiten im Laboratorium beobachtete Thatsache, dass aus Cadmiummetall bereitete Cadmiumsulfatlösungen, sofern sie auch nur verhältnismässig geringe Mengen von freier Schwefelsäure enthielten, auf Zusatz von Ammoniak keine Fällung von Cadmiumhydroxyd ergaben, während andrerseits Natronlauge einen starken Niederschlag vom Hydroxyd lieferte, erweckte in uns die Vermutung, dass das Ausbleiben der Reaktion wohl mehr auf eine Doppelsalzbildung, als auf eine einfache Auflösung des Hydroxydes in Ammoniak zurückzuführen ist. Diese Annahme gewann ferner dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass eine vollständig neutrale Cadmiumsulfatlösung auf Zusatz von Ammoniak einen deutlichen Niederschlag entstehen liess, der im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder auflöste, während eine mit nur wenig verdünnter Schwefelsäure versetzte neutrale Cadmiumsulfatlösung auch bei noch so vorsichtigem Ammoniakzusatz keine Fällung ergab. Es schien daher von Interesse, festzustellen, ob unter den oben beschriebenen Bedingungen d. h. also bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon ein Doppelsalz entsteht, und eventuell dessen Zusammensetzung zu ermitteln. Da das mit dem Cadmium so nahe verwandte Zink ein Hydroxyd besitzt, welches ebenfalls in Ammoniak ausserordentlich leicht löslich ist, so haben wir auch entsprechende Versuche mit Zinkhydroxyd ausgeführt.

Zinkhydroxyd und schwefelsaures Ammon.

Zinkhydroxyd wurde durch Ausfällen aus einer Zinksalzlösung mittelst Natronlauge gewonnen. Das gut ausgewaschene Hydroxyd wurde in feuchtem Zustande so lange in eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Ammon eingetragen, bis ein Ueberschuss des Hydroxydes von der Lösung nicht mehr aufgenommen wurde. Alsdann trennt man die Lösung durch Filtration von dem überschüssigen Hydroxyd und engt sie auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Eintragen des Hydroxydes in die Ammonsalzlösung beobachtet

man eine starke Ammoniakentwicklung, es ist das ein Zeichen der stark basischen Eigenschaften des Hydroxydes, indem es sich den Ammonsalzen gegenüber analog den Hydroxyden der Erdalkalimetalle verhält. Wir haben auch das Verhalten des Zinkoxydes bei dieser Gelegenheit gegen eine Lösung von schwefelsaurem Ammon geprüft und gefunden, dass auch dieses sich mit grosser Leichtigkeit in dem Ammonsalz unter Ammoniakentwicklung löst.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob beim Auflösen des Hydroxydes in dem Ammonsalz eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung entsteht, haben wir die durch Einengen der Lösung gewonnenen Krystalle, die unter dem Mikroskope ziemlich einheitlich erschienen, qualitativ geprüft und gefunden, dass dieselben sowohl Ammoniak, als auch Zink und Schwefelsäure enthielten. Die gesammelten Krystalle wurden zur weiteren Reinigung nochmals umkrystallisiert und lufttrocken zu den nachstehenden Bestimmungen verwendet.

Analysen.

I. 0,6399 g Salz gaben, als basisches Zinkkarbonat gefällt, nach dem Glühen 0,1333 g ZnO entsprechend 0,1069 g Zn = 16,70% Zn.

II. 0,3235 g Salz gaben bei der Bestimmung auf Schwefelsäure 0,3775 g $BaSO_4$ entsprechend 0,1555 g SO_4 = 48,06% SO_4.

III. 0,4160 g Salz gaben beim Destillieren mit Natronlauge eine Ammoniakmenge, zu deren Neutralisation 21,4 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure nötig waren, entsprechend 0,0385 g NH_4 = 9,25% NH_4.

IV. 0,4997 g Salz verloren in einem Glühröhrchen im Paraffinbade auf 150° erhitzt 0,1315 g H_2O entsprechend 26,31% H_2O.

Die obigen Daten sprechen aber für das bekannte Doppelsalz von der Formel: $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$.

Berechnet für die Formel $Zn(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Zn = 16,21%	16,70%	—	—	—
(SO_4) = 47,88%	—	48,06%	—	—
(NH_4) = 8,97%	—	—	9,25%	—
H_2O = 26,94%	—	—	—	26,31%.
100,00%.				

Durch die Analyse ist somit der Beweis geliefert, dass die Auflösung des Hydroxydes vom Zink in schwefelsaurem Ammon unter Bildung eines Doppelsalzes von Zinksulfat und schwefelsaurem Ammon: $Zn(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6H_2O$ erfolgt.

Cadmiumhydroxyd und schwefelsaures Ammon.

Das mittelst Ausfällen von Natronlauge aus einer Cadmiumsulfatlösung abgeschiedene Cadmiumhydroxyd wurde nach dem Auswaschen

in eine Lösung von Ammoniumsulfat eingetragen, wobei genau wie beim Eintragen von Zinkhydroxyd eine Ammoniakentwicklung auftrat. Um hier zu einem einheitlichen Doppelsalz zu kommen, ist es nötig, das Cadmiumhydroxyd in kleinen Mengen einzutragen und sodann das entwickelte Ammoniakgas durch Erwärmen zu verjagen, da sonst nur eine geringe Menge des Hydroxydes in Lösung geht. Die schliesslich erhaltene Lösung wurde eingeengt und schied zunächst mikroskopisch kleine Krystalle ab. Als dann die Mutterlauge nach Zusatz von etwas Schwefelsäure weiter eingeengt wurde, erhielten wir gut ausgebildete Krystalle, die, wie aus den nachstehenden Analysen ersichtlich, ein Doppelsalz von Cadmiumammoniumsulfat bilden.

Analysen:

I. 0,5218 g Salz gaben bei der Elektrolyse[1]) aus cyankalischer Lösung 0,1335 g metallisches Cadmium, entsprechend 25,6% Cd.

II. 0,4849 g Salz gaben 0,5012 g $BaSO_4$ entsprechend 0,2065 g SO_4 = 42,59% SO_4.

III. 0,3821 g Salz mit Natronlauge destilliert, lieferten eine Ammoniakmenge, zu deren Sättigung 16,9 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure verbraucht wurden, entsprechend 0,03042 g NH_4 = 7,6% NH_4.

IV. 0,3589 g Salz lieferten bei analoger Behandlung 0,02916 g NH_4 = 8,09% NH_4.

V. 0,3215 g Salz verloren beim Erhitzen auf 150° im Röhrchen 0,0780 g H_2O entsprechend 24,25% H_2O.

Berechnet für die Formel $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
Cd = 25,00%	25,6%	—	—	—	—
(SO_4) = 42,85%	—	42,59%	—	—	—
(NH_4) = 8,03%	—	—	7,6%	8,03%	—
H_2O = 24,12%	—	—	—	—	24,25%.

Auch die vorstehende Analyse bestätigt, das Cadmiumhydroxyd und schwefelsaures Ammon unter Bildung eines Doppelsalzes von der Formel $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ reagieren.

[1]) Da die Bestimmungen des Cadmiums als Sulfür oder als Karbonat keine guten Resultate lieferten, haben wir zur Cadmiumbestimmung das elektrolytische Verfahren verwandt.

Neue Ergebnisse aus Java über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchona-Pflanze.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 18. XI. 1897.)

Die Frage der Verbreitung der Chinaalkaloide in den Cinchonen und insbesondere der Lokalisation der Chinabasen in den einzelnen Gewebeteilen und Zellformen der Hauptorgane der Cinchonapflanze hat nicht allein seit dem Beginn einer wissenschaftlich-pharmakognostischen Betrachtung der Cinchonen und ihrer offizinellen Rinden die Fachmänner wiederholt beschäftigt, sondern auch ausserhalb der Kreise der eigentlichen Chinologen je und je lebhafteres Interesse erregt. Ist es doch selbstverständlich, dass die Erörterung und Klarlegung jener Verhältnisse auch von praktischen Gesichtspunkten aus, namentlich für die Auswahl der zu arzneilicher Verwendung dienlichen oder zur Alkaloidextraktion geeigneten Teile der Cinchonen und für die Bestimmung des relativen Wertes der verschiedenen Rindenarten (Zweig-, Stamm- und Wurzelrinden), ausserdem auch für die rationelle Gestaltung der Extraktionsmethoden bei Chinarinden von grosser Bedeutung sein wird.

Ohne hier des näheren auf die bereits ziemlich umfangreiche Litteratur über Verteilung und Sitz der Chinabasen in den Cinchonen eintreten zu wollen, möge daran erinnert werden, dass besonders um die Mitte der sechziger Jahre über diese Frage eine ziemlich lebhafte Kontroverse geführt worden ist. Dieselbe wurde u. A. veranlasst durch die damals von Wigand in seinem Lehrbuche der Pharmakognosie (Berlin 1863, S. 112) ausgesprochene Ansicht, „dass die Alkaloide, namentlich das Chinin, ihren Sitz in der Bastschicht und zwar in den Bastfasern haben", eine Meinung, welche schon mehrere Jahre zuvor in etwas anderer Form von Schacht in seiner „Anatomie und Physiologie der Gewächse" (Berlin 1856, I. 400) in dem Satze geäussert wurde: „Ich halte es für wahrscheinlich, dass alle Alkaloide Produkte der Bastzellen sind und dass auch das Chinin und Cinchonin nur in den Bastzellen der Chinarinden vorkommen". Die erwähnte Behauptung Wigand's war aus eingehenden, nach neueren Auffassungen allerdings nicht einwandfreien Versuchen[1]) abgeleitet.

---

[1]) s. Botan. Zeitung XX (1862), S. 137—143; Ref. im Cannstatt-Wiggers'schen J.-Ber. f. 1862, S. 137.

hauptsächlich aus dem sowohl den Chinabasen als andererseits den Baströhren der Chinarinden zukommenden Vermögen einer gewissen Anziehung und Fixierung gewisser Farbstoffe, wie namentlich des Cochenillefarbstoffs. Bei diesen Versuchen war ein relativ indifferentes Verhalten des parenchymatischen Teils der Rinde beobachtet worden und da ausserdem Wigand, bei einer durch Sieben zerstossener Rinden versuchten Trennung der Bastzellen von dem Parenchym, in dem an Bastzellen reichen Anteile durch die Grahe'sche Reaktion wie durch chemische Extraktion einen höheren Alkaloidgehalt wahrnehmen konnte, so glaubte er sich zu dem Ausspruche (l. s. c.) berechtigt: „Gelänge es, das Parenchym vollständig von Baströhren zu befreien, so würde dasselbe wahrscheinlich gar kein Alkaloid liefern".

Demgegenüber hatte schon früher der bekannte Chinologe Weddell, auf Grund der ihm vorliegenden Erfahrungen über die damals ausschliesslich bekannten und verwendeten amerikanischen Rinden, zwar die Meinung ausgesprochen, das günstigste Verhältnis hinsichtlich des Alkaloidgehalts sei eben das, welches die zu seiner Zeit chininreichste amerikanische flache Calisayarinde darbot, nämlich nahezu isolierte kurze Bastfasern, ziemlich zahlreich und sehr gleichmässig im Parenchym des Bastes verteilt. Andererseits aber verwarf er (in s. Histoire naturelle des Quinquinas 1849, p. 25) ausdrücklich die Ansicht, dass die verholzten Bastfasern selbst eine irgend erhebliche Menge Alkaloid enthalten könnten. Diesem Urteile Weddells hat sich später bekanntlich J. E. Howard in London, der als langjähriger Besitzer einer namhaften Chininfabrik und als Herausgeber mehrerer botanisch-pharmakognostischer Werke über die Cinchonen und ihre Rinden in diesen Fragen als kompetent gelten durfte, insoweit angeschlossen, als er gleichfalls nicht die Bastzellen, sondern das Parenchym der Mittelrinde (z. T. auch der Innenrinde) für den Sitz der Alkaloide hielt[1]).

In diesen Streit der Meinungen, der allerdings gegenwärtig als in der Hauptsache erledigt gelten darf, hatte u. A. seiner Zeit auch Flückiger eingegriffen durch eine 1866[2]) publizierte Untersuchung, bei welcher der Verfasser dieser Zeilen als Mitbeteiligter das erste intensivere Interesse für Pharmakognosie schöpfte und deren Zweck nicht allein in der Feststellung der Verteilung der Chinabasen in den Rinden, sondern auch in der Ausmittlung der chemischen Beschaffenheit der Substanz der Bastfasern der Chinarinden bestand. Es mag genügen, an diesem Orte des historischen Zusammenhangs wegen

[1]) s. J. E. Howard, Quinology of the East Indian plantations. London 1869, fol. 33/34.

[2]) Beiträge zur Anatomie der Chinarinden. Schweiz. W.schr. f. Pharm. IV., S. 361 ff.

zu bemerken, dass schon aus dieser Arbeit, bei welcher eine weitgehende, nahezu absolute Trennung von Bastfasern und Parenchym durch Schlämmung (unter besonderen Cautelen gegen nennenswerte Extraktion der Alkaloide) erreicht wurde, die unzweifelhafte Thatsache gefolgert werden konnte, dass, wenn überhaupt, die Chinarinde-Bastfasern nur in sehr geringem Maſse als Träger der Chinabasen, speziell des Chinins in Frage kommen, vielmehr vorwiegend, vielleicht sogar ausschliesslich das eigentliche Parenchymgewebe der Mittelrinde und teilweise auch der Innenrinde die Alkaloide beherbergt.

Diese Anschauung ist, im Gegensatz zu der Ansicht Wigands, zu der sich auch einige andere Pharmakognosten wie z. B. C. A. J. A. Oudemans[1]), s. Zeit bekannten, im Laufe der Jahre durch zahlreiche neuere Beobachtungen und ergänzende Untersuchungen so befestigt worden, dass sie sich in allen neueren maſsgebenden Lehrbüchern der Pharmakognosie vertreten findet.

Obwohl nun in dieser, den Sitz der Basen in den Rinden und zwar zunächst in den Rinden der oberirdischen Teile betreffenden Kardinalfrage allmählich eine einheitliche Auffassung Platz greifen konnte, so hat es doch, von einzelnen interessanten und auch praktisch wertvollen Arbeiten und Erfahrungen über den Alkaloidgehalt der Wurzelrinden, des Wurzel- und Stammholzes, der Blätter und anderer Teile abgesehen, an einer auf rationelle Beobachtungen und Versuche an lebenden Cinchonen gestützten systematischen Untersuchung des Auftretens und der Verbreitung der Alkaloide in den verschiedenen Organen und Gewebeteilen dieser wichtigen Nutzpflanzen gefehlt. Zu derartigen durchgreifenden Studien war dann erst der richtige Zeitpunkt gekommen, als die von der holländischen und englischen Regierung in ihren indischen Kolonieen bewerkstelligte und unter unendlichen Schwierigkeiten und Enttäuschungen durchgeführte Acclimatisation und Anpflanzung der wertvollsten südamerikanischen Cinchonen aus dem Stadium der Versuche und der ersten Entwicklung in dasjenige einer festgegründeten Unternehmung eingetreten war und als infolge des günstigen Fortganges der asiatischen Cinchonenkulturen auf Java, auf Ceylon, in Süd- und Nordindien die neuen sog. Kulturrinden den ernstlichen Wettbewerb mit den südamerikanischen Rinden des bisherigen Welthandels aufnehmen konnten. Schon vor Jahren hatten die genannten Regierungen in der richtigen Einsicht, dass eine erfolgreiche Förderung der Cinchonenkultur ausserhalb der alten Heimat dieser Bäume nicht ohne gleichmässiges systematisch-wissenschaftliches

[1]) s. dessen „Handleiding tot de pharmacognosie. Haarlem 1865" p. 117 in dem Abschnitte: „over de weefsel-elementen, waarin de Kina-Alkaloïden afgezet zijn."

Studium gewisser Fragen zu erwarten sei, jeweilen zu geeigneter Zeit botanische und chemische Hilfsarbeiter zur Unterstützung der Leiter der holländischen und britischen Regierungspflanzungen nach Ostindien beordert und an verschiedenen Stellen Versuchsstationen errichten lassen, um in diesen Hilfsinstituten die verschiedensten auf die Wachstumsverhältnisse der Cinchonen, die Veränderung und Vermehrung des Alkaloidgehaltes der Rinden, die pflanzlichen und tierischen Schädlinge der Chinabäume u. s. w. bezüglichen Fragen durch botanisch-physiologische und phytochemische Untersuchungen zur Abklärung zu bringen. Ueber den praktischen Erfolg und nebenbei auch über den wissenschaftlichen Wert solcher Maſsnahmen konnten nicht lange Zweifel obwalten; genügt es doch, an das einzige Beispiel der von dem hochbetagten Altmeister der Chinologen, Dr. J. E. de Vrij im Haag, s. Z. auf Java begonnenen und bis zur Stunde fortgesetzten „chinologischen Studien“ zu erinnern, welche stets auch in den pharmazeutischen Kreisen Europas die verdiente Würdigung gefunden haben.

Unter den auf botanische und chemische Untersuchungen bezüglichen offiziellen Berichten, welche in den letzten Dezennien an die englische und holländische Regierung erstattet und in deren Auftrage veröffentlicht worden sind, dürften wohl wenige grösseres Interesse in Fachkreisen erregen, als eine Beilage zu dem vor kurzem publizierten und versandten periodischen Berichte des Direktors der Regierungspflanzungen auf Java, P. van Leersum, über den Stand der Cinchonakulturen im 2. Quartal 1897 [1]). Die betreffende Beilage enthält einen Bericht über die Thätigkeit des botanischen Laboratoriums der Regierungspflanzung in dem genannten Zeitraum und ist verfasst von dem Botaniker und Adjunkten des obenerwähnten Direktors, Herrn J. P. Lotsy [2]).

Das besagte Memorial, welches die Hauptergebnisse einer eingehenden und mühevollen Untersuchung über die Verbreitung und das Auftreten der Chinabasen in den lebenden Cinchonen enthält, bringt eine so wichtige Ergänzung unserer bisherigen Kenntnisse der einschlägigen Fragen, dass dessen Mitteilung in einer pharmazeutischen Zeitschrift ratsam erscheint, welche in gleichem Maſse die Förderung der pharmazeutischen Drogenkunde, wie der pharmazeutischen Chemie bezweckt. Da aber der grössere Teil des fraglichen Berichtes pharmakognostisch interessante Daten enthält, so hat es mir nicht allein wünschenswert, sondern geradezu geboten scheinen wollen, nicht nur

1) Bericht omtrent de Gouvernements Kina-onderneming over het 2. kwartaal 1897. Extra Bijvoegsel der Javasche Courant 1897, No. 67.

2) Verslag omtrent de weerksamheden verricht an het botanisch Laboratorium der Governements Kina-onderneming gedurende het 2. kwartaal 1897.

die Schlusssätze desselben anzuführen, sondern den Wortlaut in extenso an diesem Orte in deutscher Uebersetzung wiederzugeben und damit den pharmazeutischen Interessenten des deutschen Sprachgebietes etwas zugänglicher zu machen.

Der Bericht des Botanikers Dr. J. P. Lotsy, datiert Tirtasari auf Java, 1. Juli 1897, lautet folgendermafsen:

„Die Untersuchung über die Lokalisation des Alkaloids ist beendigt und das Manuskript abgeliefert worden. Da aber der vielen Tafeln wegen kaum auf eine sehr rasche Drucklegung gezählt werden kann, erachte ich es für wünschenswert, hier das Eine und Andere über die gewonnenen Resultate mitzuteilen. Ich werde zu diesem Ende die verschiedenen Organe des Chinabaumes nach einander besprechen und ganz in Kürze angeben, an welchen Stellen sich das Alkaloid vorfindet.“

A. Das Blatt.

Die äusserste Schicht des Blattes wird durch eine einzige Lage farbloser, ohne Zwischenräume aneinander schliessender Zellen gebildet. Wir nennen diese Schicht die Epidermis. Hier und da finden sich in derselben die Atmungsöffnungen oder Stomata (Spaltöffnungen), welche durch sogenannte Schliesszellen geöffnet und geschlossen werden können. Sowohl in jungen, als in alten Blättern enthalten die Epidermiszellen normaler Weise kein Alkaloid: nur Blätter sehr schlecht vegetierender, kranker Pflanzen scheinen zuweilen wenig Alkaloid in ihrer Oberhaut zu führen.

Auch die Schliesszellen enthalten kein Alkaloid. In sehr jugendlichem, noch ungefärbten Zustande enthält in der That keine einzige Zelle des Blattes Alkaloid. Die Epidermis ist somit von Anfang an alkaloidfrei.

Bei *Cinchona Ledgeriana* findet sich stets und bei *C. succirubra* in der Regel auf der Oberseite des Blattes, unmittelbar unter der Epidermis, eine grosszellige, ebenfalls farblose Schicht. Diese Zellschicht heisst Hypoderma. In sehr jugendlichem Zustande enthält dieses Hypoderma kein Alkaloid, aber bald tritt letzteres auf und von da an fällt das Hypoderma stets durch seinen hohen Alkaloidgehalt auf. Während öfters in alten *Ledgeriana*-Blättern das Alkaloid sich nur mit Mühe nachweisen lässt, findet man es immer ohne Schwierigkeit in diesem Hypoderma.

In der Nachbarschaft der Blattnerven scheinen die Hypodermazellen mehr Alkaloid zu enthalten, als in gewissen Abständen von den ersteren.

Das ganze grüne Blattgewebe, ausser den in den Blattnerven liegenden grünen Zellen, wird als Mesophyll bezeichnet. Dieses Mesophyll enthält in jungen, noch durch roten Zellsaft braun gefärbten Blättern eine sehr erhebliche Menge von Alkaloid.

Bei *C. succirubra* ist auch in den ausgewachsenen Blättern das Alkaloid leicht im Mesophyll nachzuweisen, jedoch stets in viel geringerem Maſse als in dem jungen Blatte. Zuweilen lässt sich bei *C. succirubra* deutlich sehen, dass in der Nähe der Blattnerven das Mesophyll mehr Alkaloid führt, als in einer gewissen Entfernung von denselben.

Blätter der *C. succirubra*, die sich ganz in der Dunkelheit aus einer ruhenden Knospe entwickelt hatten, waren natürlich ganz weiss; aber auch diese enthalten sowohl im Hypoderma als im Mesophyll (und noch in anderen Zellen) Alkaloid. Doch ist damit nicht gesagt, dass letzteres sich hier im Dunkeln gebildet hat. Es kann sehr wohl durch das Blatt dem bereits in der Rinde vorhandenen Alkaloid-Vorrat entnommen worden sein.

In dem Mesophyll alter *Ledgeriana*-Blätter lässt sich Alkaloid bald nachweisen, bald auch nicht, doch fällt es hier immer schwer, dessen Gegenwart zu konstatieren. Für weitere Einzelheiten muss auf die grössere Publikation verwiesen werden.

Die allerdünnsten Blattnerven bestehen nur aus einigen kleinen Holzgefässen, welche von eigentümlich veränderten Mesophyllzellen, d. h. von der sogen. Mesophyllscheide umgeben sind. Diese Holzgefässe enthalten kein Alkaloid; in der Mesophyllscheide habe ich solches nur zwei Mal angetroffen. In etwas dickeren Blattnerven findet sich ausser den erwähnten Elementen noch eine farblose Zellschicht, die sog. Uebergangszellen, welche als reduzierte Siebröhren aufzufassen sind. Auch diese sind alkaloidfrei. Diese dünneren Blattnerven lassen sich als unvollkommen bezeichnen; erst die nachfolgende Dimension stellt einen vollkommenen Blattnerven dar. Dieser besteht aus einigen Holzgefässen, Siebröhren mit ihren Geleitzellen, alles von einem mehr oder weniger dicken Mantel von Grundgewebe umgeben.

Die Holzgefässe enthalten kein Alkaloid; sie sind in der That auch als tote Zellen anzusehen. Die Siebröhren und Geleitzellen, deren Hauptfunktion die Weiterführung von Eiweissstoffen ist, enthalten ebensowenig Alkaloid.

Die Epidermis dieser dickeren Nerven enthält kein Alkaloid. Die äusserste Lage des Grundparenchym-Mantels besteht aus sog. Collenchym-Zellen, d. h. Zellen, deren Ecken in eigenartiger Weise verdickt sind. Diese führen Alkaloid. Der innerste Teil des Mantels besteht aus gewöhnlichen Parenchymzellen und insoweit dieselben kein

Kalkoxalat enthalten, führen sie Alkaloid. Niemals habe ich Kalkoxalat und Alkaloid in derselben Zelle angetroffen.

Der Blattstiel zeigt in den Hauptzügen denselben Bau, wie die vollkommenen Blattnerven. Einzig befinden sich in demselben nicht ein, sondern verschiedene Gefässbündel. Diese sind zu einem Ringe geordnet und lassen so in der Mitte des Blattstiels einen Zylinder von Grundparenchym frei. Eine Zelllage, die dicht ausserhalb dieser Gefässbündel liegt, wird als Stärkemehlscheide bezeichnet, weil sie eine besonders grosse Menge von Stärkemehl enthält. Die wenigen Zellen zwischen der Stärkemehlscheide und den Gefässbündeln heissen pericyclische Zellen. Ausserhalb der Stärkemehlscheide finden wir den gewöhnlichen Mantel von Grundparenchym.

Die Epidermis und die Haare des Blattstiels enthalten kein Alkaloid, dagegen wohl die Collenchym- und Parenchymzellen des Mantels; die Stärkemehlscheide führt kein Alkaloid, wohl aber die pericyclische Zellschicht.

Die Gefässbündel bestehen, wie oben erwähnt, aus Holzteil und Siebröhrenteil. Den ersteren nennen wir Xylem, den letzteren Phloëm. Zwischen beiden findet sich bereits in dem Blattstiel eine Parenchymlage, das sog. Cambium.

Das Phloëm liegt nach Aussen, das Xylem nach Innen; es kann deshalb das Cambium nach Aussen neues Phloëm, nach Innen neues Xylem bilden. Die verschiedenen Gefässbündel des Blattstiels sind seitlich durch Streifen von Grundparenchym voneinander geschieden, welche wir primäre Markstrahlen nennen. Der äusserste Teil dieser Markstrahlen, d. h. der zwischen den verschiedenen Phloëmbündeln liegende Teil, enthält Alkaloid.

Das Cambium führt in der Regel kein Alkaloid; zuweilen jedoch und nicht sehr selten, ist es alkaloidhaltig. Das Phloëm besteht aus Siebröhren, Geleitzellen und Grundgewebe; das sog. Phloëmparenchym und nur dieses enthält Alkaloid, die beiden ersteren Zellformen nicht.

Die Markstrahlen des Xylemteils können Alkaloid führen, doch ist dies durchaus nicht immer der Fall. Der Zylinder von Grundparenchym im Zentrum des Blattstiels enthält Alkaloid, insofern dessen Zellen kein Kalkoxalat führen. Die sog. Gummiharzbehälter des Blattstiels enthalten kein Alkaloid; es lässt sich in denselben Harz und Gerbsäure nachweisen.

B. Die Knospenschuppen.

Es sind dies eigentümlich geformte Blätter, welche die jungen Organe der Knospe beschirmen. Dieselben führen auf der Innenseite

eigenartige Drüsen, die eine gummöse Flüssigkeit abscheiden, welche die jungen Teile gegen Austrocknen schützt. Der äusserste secernierende Teil dieser Drüsen führt kein Alkaloid, wohl aber der innerste, ruhende Teil. In den Parenchymzellen der Knospenschuppen finden wir ziemlich viel Alkaloid, dagegen fehlt dasselbe in der Epidermis und in den Haaren. Auch die abgefallenen Knospenschuppen enthalten noch Alkaloid, die Pflanze ist demnach mit letzterem nicht sehr sparsam.

Wir sehen somit, dass ein Blatt in sehr jugendlichem Zustande, so lange dasselbe noch ganz ungefärbt ist, kein Alkaloid führt, dass das Alkaloid aber bald auftritt, um in einem bestimmten Zeitpunkt sein Maximum zu erreichen, worauf der Gehalt wieder abnimmt, bis derselbe in dem ausgewachsenen Blatte wieder ganz gering wird.

C. Der Stamm.

Die Behandlung dieses Teils lässt sich rationeller Weise in zwei Abschnitte teilen. Es soll nämlich zunächst der Teil des Stammes besprochen werden, der noch kein Dickenwachstum erfahren hat: die primären Teile, und sodann diejenigen, die bereits in die Dicke gewachsen sind: die sekundären Stammteile.

I. Primäre Stammteile.

An der Spitze jeden Stammes oder Zweiges findet sich ein Knöspchen, aus dem alle Teile des Stammes hervorgehen. Der äusserste Punkt dieser kleinen Knospe oder dieses Vegetationszentrums enthält kein Alkaloid.

Bald beginnen sich aber bestimmte Zellen zu Gefässbündeln zu differenzieren und sobald dies der Fall ist, enthalten alle Zellen, die Gefässbündelanfänge gerade ausgenommen, Alkaloid. Die Epidermis führt kein Alkaloid.

In einem schon vorgerückteren Stadium können wir in dem Stamm bereits eine Rinde oder einen primären Bast unterscheiden, innerhalb desselben einen Gefässbündelring und weiter nach Innen das sog. Mark. Die innerste Lage der primären Rinde heisst Stärkemehlscheide. Die Zellen des Primärbastes enthalten viel Alkaloid zwischen der Stärkemehlscheide und der Epidermis, welche keines enthalten. In dem Mark nimmt das Alkaloid rasch stark ab; sobald ersteres abstirbt, verschwindet es ganz.

1a. Gewebe innerhalb der Stärkemehlscheide.

Nehmen wir einen sehr jungen Zweig gerade beim allerersten Beginn des Dickenwachstums, so finden wir Alkaloid in dem peri-

cyclischen Gewebe. Die primären Markstrahlen enthalten sowohl in der Phloëm- als in der Xylemstrecke Alkaloid. Das Cambium ist alkaloidfrei. Das Parenchym zwischen den Holzgefässen, das sog. Vasalparenchym enthält wenig, dasjenige zwischen den Siebröhren, das sog. Cribralparenchym viel Alkaloid.

I b. Stärkemehlscheide und ausserhalb desselben liegende Gewebe.

In der Stärkemehlscheide findet sich kein Alkaloid. Alle andere Zellen des Primärbastes, ausgenommen die Gummiharzbehälter, die oxalathaltenden Zellen und die Epidermis, führen Alkaloid.

II. Die sekundären Gewebe.

In der Regel führt das Cambium nach dem Eintritt des Dickenwachstums kein Alkaloid. Gleichwohl trifft man dasselbe von Zeit zu Zeit darin an. Die noch nicht differenzierten, aber schon in Bildung begriffenen zukünftigen Bast- oder Holzzellen enthalten Alkaloid. Die ausgebildeten Holzgefässe enthalten kein Alkaloid, die ausgewachsenen Holzfasern sehr selten. Die verschiedenen Zellen der Markstrahlen, nämlich die Markstrahlen- und Markplattenzellen enthalten Alkaloid, sei es, dass sie den primären oder sekundären Markstrahlen angehören. Die Holzparenchymzellen führen gleichfalls Alkaloid. Dieses Alkaloid wird in den Markstrahlen sowie im Holzparenchym zusammen mit Stärkemehl angetroffen, selbst in den ältesten Gewebeschichten von 1 dm dicken Zweigen. Die Markstrahlenzellen enthalten am meisten, die Markplattenzellen weniger und die Holzparenchymzellen am wenigsten Alkaloid.

Sekundäre Rinde.

Die sekundäre Rinde entsteht durch die Wirksamkeit des Cambiums, sie wird daher zwischen Holz und primärer Rinde gebildet. Es ist deshalb selbstverständlich, dass sie zum Phloëm gehört. Das wichtigste Gewebe der sekundären Rinde ist denn auch das Siebröhrengewebe, welches vorzugsweise zum Transport von Eiweissstoffen dient. Weiterhin finden sich natürlich in der Sekundärrinde Markstrahlen, Bastparenchym und Bastfasern.

Das Cambium beginnt damit, nach aussen zu Siebröhren und Bastparenchym zu bilden, besonders die ersteren. Dadurch, dass auf diese Weise an der Innenseite des Bastes stets neue Elemente gebildet werden, entsteht allmählich ein starker Druck auf die Rinde; diese dehnt sich dabei wohl einigermafsen aus, aber nicht genügend, um allen neugeformten Zellelementen Raum zu bieten. Es müssen deshalb einzelne dieser Elemente platt gedrückt werden, um den jüngeren den

nötigen Platz zu verschaffen. Natürlich sind es die dauerhafteren Siebröhren, welche diese Kompression erleiden: Je weiter wir uns also vom Cambium nach Aussen begeben, desto weniger Siebröhren treten uns entgegen, da dieselben bis zur Unkenntlichkeit zusammengepresst worden sind.

Betrachten wir somit die Rinde eines Chinabaumes, so finden wir von Innen nach Aussen:

1. eine an Siebröhren reiche Region;
2. eine an Siebröhren arme Schicht;
3. den primären Bast ohne Siebröhren.

Da nun das Bastparenchym Alkaloid führt, die Siebröhren dagegen nicht, haben wir hier die Erklärung für die auf chemischem Wege längst bekannt gewordene, aber unerklärt gebliebene Thatsache, dass der Alkaloidgehalt von Aussen nach Innen zu abnimmt. Die ebenfalls alkaloidfreien Bastfasern können hier ausser Betracht bleiben, da sie im Vergleich mit den Siebröhren sehr wenig Raum einnehmen. Später wird bei einer Cinchone durch Korkbildung die primäre Rinde abgeworfen. Die Chemiker haben bereits gefunden, dass auch bei alten Bäumen die äusserste Rindenschicht alkaloidreicher ist als die innerste. Auch dies lässt sich durch die Siebröhren erklären, da auch hier der äusserste Teil des Sekundärbastes ärmer an Siebröhren ist, als der innerste.

Betrachten wir nun noch in speziellerer Weise, welche Elemente des Sekundärbastes Alkaloid enthalten. Die vorläufig zur Ruhe gelangten Abkömmlinge der Cambiumzellen enthalten Alkaloid. Diejenigen, welche später zu Markstrahl- und Markplattenzellen, sowie zu Bastparenchymzellen werden, bleiben alkaloidhaltig; ja, in diesen nimmt selbst das Alkaloid stark zu. Diejenigen, welche Siebröhren, Geleitzellen oder Bastfasern bilden, verlieren sehr bald ihren Alkaloidgehalt.

In der primären Rinde treten nach dem Dickenwachstum ebenfalls Veränderungen ein. Die subepidermale alkaloidführende Zellschicht verwandelt sich in ein alkaloidfreies korkbildendes Cambium. An der Innenseite sondert dieses Cambium ein alkaloidhaltiges, chlorophyllführendes Gewebe ab, das Phelloderm. Nach der Aussenseite hin bildet dasselbe Korkzellen, die auch bald Alkaloid führen; nicht viel später sterben sie aber ab und verlieren dann ihr Alkaloid. Zuweilen, jedoch recht selten, enthält auch das Cambium Alkaloid.

An den Stellen, wo in der jungen Rinde Spaltöffnungen lagen, wird ein neues Atmungsorgan gebildet: die sog. Lenticellen. Das Füllgewebe dieser Lenticellen enthält Alkaloid. Durch die Korkbildung werden Teile der Rinde und schliesslich auch des sekundären Bastes

abgetrennt, welche, weil ausserhalb der Ernährungszone liegend, auftrocknen. Diese ausgetrockneten Borke-Parenchymzellen führen zuweilen kleine Mengen von Alkaloid.

D. Die Wurzel.

Am Ende der ganz jungen, noch vollkommen weissen Cinchonenwurzel befindet sich ein dickes, das Würzelchen gegen Beschädigungen schützende Organ, die sog. Wurzelhaube. Diese enthält Alkaloid. Der Wachstumspunkt der Wurzel enthält, im Gegensatz zu demjenigen des Stammes, kein Alkaloid.

Die Epidermis führt kein Alkaloid; doch kann zuweilen beim Durchschneiden eines Würzelchens in der äussersten Zellage Alkaloid angetroffen werden. Sorgfältigere Besichtigung lehrt aber dann, dass hier die Epidermis bereits abgestossen und dass die äusserste Schicht in diesen Fällen die subepidermale Schicht oder Exodermis ist. Diese Exodermis führt zuweilen schon ganz dicht am Vegetationspunkt Alkaloid, zuweilen in grösserem Abstand davon, stets aber bereits dann, wenn die Epidermis noch besteht. Bei der Wurzel treffen wir im Zentrum ein Gewebe, in welchem die Gefässbündel liegen; dieses Gewebe heist Zentralzylinder. Die Zelllage unmittelbar ausserhalb dieses Zentralzylinders heisst Endodermis; Zuweilen enthält diese Zellschicht Alkaloid, zuweilen ist es die zunächst ausserhalb liegende. Letzteres scheint die Regel zu sein. Aeltere Wurzeln führen ausser in der Exodermis in mehreren Zellen der primären Rinde Alkaloid.

In dem Zentralzylinder habe ich niemals Alkaloid angetroffen, selbst nicht in der äussersten Zellschicht des pericyclischen Teils, während wir dasselbe wohl in den pericyclischen Stammteilen vorfinden.

Das korkbildende Cambium aber, welches aus der pericyclischen Schicht entsteht, enthält dagegen wohl Alkaloid, ebenso die daraus entstandenen jungen Korkzellen. Auch führt zuweilen das Cambium kein Alkaloid, wohl aber die jungen Korkzellen. Durch diese Korkbildung wird nun die primäre Rinde thatsächlich abgeworfen und so bildet die junge Wurzel an ihrer Aussenseite viel früher ein ausschliesslich aus sekundärer Rinde bestehendes Gewebe, als der junge Zweig.

In der sekundären Wurzelrinde finden wir das Alkaloid ganz in derselben Weise lokalisiert, wie in der sekundären Stammrinde. Auch das Wurzelholz führt Alkaloid in den Markstrahlen, den Markplatten und dem Holzparenchym.

E. Die Fortpflanzungs-Organe.

In sehr jugendlichem Zustand enthalten die Blütenteile kein Alkaloid. In etwas älteren Blumenblättern wird viel Alkaloid ge-

funden; werden dieselben aber älter, so vermindert sich der Gehalt: es enthalten jedoch ältere Blumenblätter im Verhältnis mehr Alkaloid, als alte vegetative Blätter.

I. Der Kelch.

Die Epidermis enthält kein Alkaloid. Viel Alkaloid findet sich in der subepidermalen Zellschicht und ziemlich viel im Parenchym. Im allgemeinen scheint das nach Aussen liegende Parenchym mehr Alkaloid zu führen, als das nach Innen gelegene.

II. Die Blumenkrone.

Verhält sich wie der Kelch.

III. Die Staubgefässe.

So lange dieselben in jungem Zustande sind, enthalten sie Alkaloid nur in dem Staubfaden und dem sog. Connectiv, d. h. dem Gewebe, welches die Staubbeutel seitlich mit einander verbindet. Später tritt dasselbe auch in den drei Zellschichten der Staubbeutel, somit hier auch in der Epidermis auf. In ausgewachsenen älteren führt allein die Epidermis Alkaloid. Das pollenbildende Gewebe sowohl, als die Zellen, die zu dessen Ernährung dienen, die sog. Tapetenzellen sind von Anfang an alkaloidfrei. Auch der vollentwickelte Pollen enthält kein Alkaloid.

IV. Das Gynaeceum.

Gynaeceum nennen wir alle Teile, die zu den weiblichen Fortpflanzungsorganen gehören. Das Parenchym des Griffels führt Alkaloid. In der Wand des Fruchtknotens finden wir mehr Alkaloid in dem nach aussen, als in dem nach innen liegenden Parenchym. Die Epidermis enthält kein Alkaloid. Der Teil, der die jungen Samen trägt, die Placenta und die hornartige Innenwand der Frucht sind von Beginn ihrer Entwicklung an alkaloidfrei.

Die sehr jungen Samen oder Eichen führen kein Alkaloid. Sehr wenig von letzterem findet sich in der Zwischenwand der jungen Frucht. Die Blütenstiele und die jungen Fruchtstiele enthalten Alkaloid im Parenchym, nicht aber in den Siebröhren. Weder im Samengewebe, noch im Embryo konnte Alkaloid nachgewiesen werden. Doch machen es die hier anwesenden grossen Mengen von Eiweissstoffen unmöglich, diese Thatsache mit vollkommener Bestimmtheit aufzustellen. Nur die makrochemische Analyse einer grossen Menge Samen würde hier Sicherheit schaffen können. Doch müsste in diesem Falle mit grösster Sorgfalt eine Verunreinigung des Samens mit Teilchen der Fruchtwand vermieden werden. Die Cotyledonen führen bald nach der Keimung wieder Alkaloid.

Allgemeine Ergebnisse.

I. Das Alkaloid findet sich nicht in den Siebröhren, sondern im Parenchym.

II. Dasselbe tritt auch in grünen Zellen auf.

III. Normaler Weise findet sich das Alkaloid stets als Inhaltsstoff von lebenden Parenchym-Zellen oder von Zellen, die nur wenig von Parenchym abweichen.

IV. Zellen, welche Oxalsäure führen, enthalten kein Alkaloid.

V. Im allgemeinen (Ausnahmen kommen vor) finden wir in jungen Organen, wie Blattstielen, Blattparenchym, bei den Vegetationspunkten etc. das Alkaloid im Zellsafte gelöst. In ältern Organen, z. B. in der sekundären Rinde kommt es dagegen in festem, amorphem Zustande in der Zelle vor.

VI. Oefters tritt das Alkaloid in der Form von Tannat auf. Ob dasselbe auch in Verbindung mit anderen Säuren, wie z. B. Chinovasäure vorkommt, ist noch nicht untersucht.

VII. Sehr aktive Organe, wie das Cambium und die äusserste Stelle des Vegetationspunktes führen in der Regel kein Alkaloid. Dicht bei diesen Thätigkeitszentren wird dasselbe jedoch in reichlicher Menge angetroffen.

VIII. In der Nachbarschaft des Stamm-Vegetationspunktes findet sich viel mehr Alkaloid, als in der Nähe des Wurzel-Vegetationspunktes.

In Vorstehendem wurde absichtlich vermieden, etwas über die Funktionen der alkaloidhaltigen Organe mitzuteilen. Es könnte dies allzu leicht zu nicht beabsichtigten Schlüssen Anlass geben. In der grösseren Abhandlung, wo gleichzeitig auf allfällige irrtümliche Folgerungen hingewiesen werden kann, wird jedoch über diesen Punkt das Eine und Andere bemerkt werden.

Immerhin wird man wohl daran thun, die Lust zur Spekulation über die Rolle des Alkaloids bis zum Abschluss der physiologischen Versuche zu überwinden. Die vorbereitenden Mafsregeln zur Anstellung dieser Versuche sind bereits in Angriff genommen."

Soweit der Bericht des Botanikers Dr. J. P. Lotsy. In Fachkreisen wird ohne weiteres zugestanden werden, dass durch die wertvollen Resultate dieser neueren eingehenden Untersuchung über eine grössere Zahl längst wissenswerter Punkte Licht verbreitet und zu-

gleich auch für die Erledigung mancher praktischer Fragen Wegleitung gegeben wird. Sicherlich wäre es wünschenswert, bei einer Anzahl anderer wichtiger Arzneipflanzen analoge systematische Untersuchungen über das Auftreten und die Verteilung wirksamer Substanzen vorzunehmen, um auch hier bestimmtere Anhaltspunkte über deren rationelle Verarbeitung und Anwendung zu gewinnen. Andrerseits legen die von Dr. Lotsy im Interesse der Cinchonapflanzungen vorgenommenen Nachforschungen eine Reihe der theoretisch interessantesten phytochemischen Fragen nahe, deren Erwähnung und Erörterung hier zu weit führen würde und welche überdies, wie bereits in den Schlusssätzen des Berichtes angedeutet wird, zu ihrer Entscheidung noch zahlreicher Experimente und Beobachtungen an der lebenden Pflanze bedürfen. Dass diese in gleichem Maſse den Botaniker, Chemiker und Pharmakognosten, wie den praktischen Arzt und Apotheker interessierenden Arbeiten unentwegt fortgesetzt und gefördert werden, dafür bürgt der wissenschaftliche Sinn und die Beharrlichkeit, mit denen die gegenwärtigen Vorgesetzten der Regierungs-Chinakulturen auf Java, ihren Vorgängern gleich, ihres Amtes walten.

Strassburg, pharm. Inst. der Univ., im November 1897.

Aus dem pharmakologischen Institute zu Leipzig.

Ueber Curare und Curarealkaloide.

Von R. Boehm.

(Eingegangen den 30. 11. 1897.

Unter der Bezeichnung Curare werden bekanntlich diejenigen Pfeilgifte zusammengefasst, welche von den Indianerstämmen Südamerikas in weiter Ausdehnung in den Stromgebieten des Orinoco und Amazonas und ihrer Nebenflüsse fabriziert werden. Drei Handelssorten von Curare und einige Curarerinden sind vom Verfasser chemisch untersucht und die Resultate der Untersuchung in einer jüngst erschienenen Monographie[1]) niedergelegt worden. Einem Wunsche der verehrlichen

[1]) Das südamerikanische Pfeilgift Curare in chemischer und pharmakologischer Beziehung. I. Teil: Das Tubocurare, mit 1 Tafel 1895; II. Teil: (Schluss): 1. Das Calebassencurare; 2. Das Topfcurare; 3. Ueber einige Curarerinden, mit 4 Tafeln. Leipzig 1897. Abhandlungen der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Bd. XXII u. XXIV, (auch separat im Buchhandel erschienen).

Redaktion dieses Archivs folgend, lasse ich im Nachstehenden die Zusammenstellung der hauptsächlichen Ergebnisse meiner Untersuchung folgen.

I. Das Tubo-Curare.

Das Tubocurare (von den Drogisten auch als Paracurare bezeichnet) ist die gegenwärtig allein noch im Handel befindliche Curaresorte. Ueber seine botanische Abstammung ist nichts bekannt; eingezogene Erkundigungen machen es wahrscheinlich, dass es in der brasilianischen Provinz Amazonas und in Yurimagua am Huallaga (Peru) für den Export fabriziert wird.

Das Gift ist in Bambusröhren (Tubos, Parawaures) gefüllt, die durchschnittlich 25 cm lang und im Lichten 4—4.5 cm weit sind. Den Boden bilden die natürlichen, gewölbten Querscheiben der Internodien, am oberen Ende ist das Rohr mit einem lose aufgeklebten Stück Palmblatt nachlässig verschlossen und ausserdem mit Bastfäden umschnürt. Die gefüllten Tubos haben ein Gewicht von 275—350 g, wovon ca. 70 g auf die Emballage entfallen.

Die Masse selbst fand ich stets von dunkelbrauner Farbe, auf dem Bruch etwas körnig und von der Konsistenz des Pumpernickels. Im Innern finden sich häufig grosse und weite lufthaltige Hohlräume.

Eine charakteristische Eigenthümlichkeit des Tubocurare, die ich in ca. 30 von mir geöffneten und entleerten Tubos aus drei verschiedenen Bezugsquellen ausnahmslos wahrnehmen konnte, sind makroskopisch sichtbare Krystalleinschlüsse. Sie finden sich in Form grosser und gut ausgebildeter Krystalle gewöhnlich am reichlichsten in den unteren Theilen des Tuboinhaltes und sind von der extraktartigen Giftmasse dicht umschlossen. Ich besitze solche aus der umliegenden Masse isolirte Krystalle von 2 cm Länge und 0,5 cm Dicke mit schönen, regelmässig ausgebildeten Flächen. Sie sind nie farblos, sondern etwas fleckig gelb gefärbt und von beträchtlicher Härte. Man findet die gleichen Krystalle natürlich auch in dem vom Drogisten in kleinerer Menge bezogenen Curare. Man braucht nur ein paar Stücke mit der Hand zu zerbröckeln und sieht dann da und dort spiegelnde Krystallflächen aus der umgebenden, glanzlosen, braunen Masse hervorschimmern. Die mechanisch isolierten Krystalle lassen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren. Es zeigte sich alsbald, dass sie einem organischen Körper angehörten, der auf Platinblech ohne Rückstand verbrennt. In grösserer Menge wurde derselbe aus den von Curin befreiten Tubocurarelösungen beim Eindampfen auf dünne Sirupkonsistenz gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 50% kochendem Weingeist, zuletzt aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielt ich aus

2 Kilo Tubocurare schliesslich 60,0 g des Körpers chemisch rein in Gestalt grosser farbloser, stark glänzender Krystalle. Er ist langsam löslich in kaltem, reichlich und rasch in kochendem Wasser und verdünntem Weingeist. Die süssschmeckende, wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach Rechts, reduziert aber Fehling'sche Lösung nicht: Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 222° C.

Die von Herrn Professor Dr. Groth gütigst vorgenommene krystallographische Untersuchung[1]) sowie auch die Elementaranalyse[2]) führten zu dem Ergebnis, dass Quercit vorlag.

	Quercit (Curare)	Quercit (Eicheln)	Berechnet für $C_6 H_{12} O_5$
C	43,78	43,72	43,90
H	7,28	7,33	7,31.

Da sich in keiner anderen Curaresorte makroskopisch sichtbare Krystalle nachweisen lassen, so sind dieselben ein ganz brauchbares Erkennungszeichen für Tubocurare.

Der Feuchtigkeitsgrad des Tubocurare beträgt 11—14 %: von dem trocknen Pulver sind 84—85% in Wasser, nahezu ebensoviel in verdünntem Weingeist löslich.

Zur tötlichen Vergiftung von 1 Kilo Kaninchen sind 0,005 bis 0,01 g Tubocurare erforderlich.

Aschenanalyse. 100,0 g bei 100° getrocknetes Tubocurare hinterliessen 12,3 g farblose Asche von stark alkalischer Reaktion, in Salzsäure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung löslich: ihre quantitative Analyse ergab:

SO_3	2,7904
HCl	5,8720
P_2O_5	5,6128
CO_2	25,3248
K_2O	38,3008
Na_2O	0,9664
CaO	13,6320
MgO	6,3232
$Fe_2(PO_4)_2$	1,1776.

Verhalten der Lösung gegen Säuren. Bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure bewirken die ersten Tropfen keine Veränderung, weitere Tropfen erzeugen einen voluminösen Niederschlag und Rotfärbung. Der Niederschlag verschwindet wieder auf Wasserzusatz oder Erwärmen. Bei stärkerem Erhitzen mit Salpetersäure wird die Flüssigkeit dunkelblutrot, und es tritt eine sehr lebhafte

1) Das Nähere hierüber im Original. Teil I. p. 40.

2) Bezüglich der analytischen Belege muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Reaktion unter Entwicklung roter Dämpfe ein. Schwefelsäure, Orthophosphorsäure. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure lassen in der Kälte wie in der Hitze, im konzentrierten wie im verdünnten Zustand die Tubocurarelösung unverändert, während Metaphosphorsäure sofort, auch in sehr verdünnten Lösungen, einen voluminösen, weissen Niederschlag hervorbringt.

Verhalten gegen Alkalien. Ammoniak erzeugt einen starken, gallertartigen Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels teilweise sich wieder auflöst. Kali und Natronlauge bewirken gleichfalls voluminöse Niederschläge, die aber schon in geringem Ueberschusse des Alkali sich völlig wieder auflösen.

Verhalten gegen Salzlösungen. Von den Haloidsalzen erzeugen Jodkalium und Bromkalium starke Niederschläge, Chlorkalium und Chlornatrium hingegen nicht. Fällend wirken ferner Chlorcalcium, Kaliumnitrat. Natriumdiphosphat, während Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat und Natriumsulfat die Lösung klar lassen. Kupfersulfat färbt die Tubocurarelösung grün, auf Zusatz von Kalilauge wird alles Kupferoxydhydrat in Lösung gehalten und beim Erwärmen tritt sehr starke Reduktion ein. Ferrichlorid erzeugt Dunkelgrünfärbung, Bleiessig einen voluminösen Niederschlag. Alle Alkaloidreagentien bewirken voluminöse Fällungen.

Isolirung der wichtigsten Bestandteile des Tubocurare. 1 T. des Pulvers wird mit 10 T. Wasser unter häufigem Umschütteln 5 Tage auf dem Dampfbade digeriert, die sodann durch Absetzen geklärte Lösung dekantiert und der Rückstand in gleicher Weise noch zweimal mit Wasser, ein drittes Mal mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die vereinigten Lösungen versetzt man so lange mit wässrigem Ammoniak, bis eine dicke gelatinöse Fällung von Curin entsteht, von welcher abfiltriert wird. Die Filtrate geben auf weiteren Ammoniakzusatz noch zwei- bis dreimal voluminöse Niederschläge, während bei nur einmaligem aber überschüssigem Ammoniakzusatz viel Curin wieder in Lösung geht. Die Filter mit den Curinniederschlägen kommen nach dem Abtropfen auf vielfache Lagen groben Filtrierpapiers, welches noch viel Flüssigkeit absaugt, und endlich werden in geräumigen Flaschen die Niederschläge mit Aether behandelt, der nach dem Abdestillieren das Curin in leidlich reiner Form und einer Ausbeute von 10—11$^0/_0$ hinterlässt.

Bei Darstellungen in kleinerem Masstab führt auch das folgende weniger zeitraubende Verfahren zur Gewinnung des Curins zum Ziele.

Das Curin lässt sich aus der wässrigen, mit Ammoniak gefällten Lösung ohne vorherige Filtration nicht ausschütteln, weil hierbei die

Trennung der ätherischen von der wässrigen Schichte auch nach tagelangem Stehenbleiben nicht mehr erfolgt. Benutzt man aber statt Wasser als Extraktionsmittel für das Curarepulver 50 proz. Weingeist, so können die mit der erforderlichen Ammoniakmenge versetzten wässrig-alkoholischen Tinkturen, in welchen wegen der reichlichen Löslichkeit des Curins in schwachem Spiritus nur ein mässiger Niederschlag durch den Ammonzusatz entsteht, ohne Weiteres mit Aether ausgeschüttelt werden. Der Aether nimmt hierbei natürlich auch viel Spiritus und mit diesem etwas mehr Verunreinigungen auf, als es bei dem Ausschütteln der aus rein wässriger Lösung gefällten Niederschläge der Fall ist. Aus 500 g Tubocurare wurden auf diese Weise 62 g = 12,4 %, in einem anderen Versuche aus 147 g 15.3 = 15.3 % Rohcurin erhalten.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen curinfreien Filtrate werden auf dem Dampfbade bis zur Konsistenz eines sehr dünnen Sirups eingeengt. Aus diesem scheiden sich im Laufe einiger Tage grosse Mengen von Krystallen ab, welche zum Teil aus den Kalk- und Magnesiumsalzen organischer Säuren, zum Teil aus Quercit bestehen.

Von diesen Krystallmassen wird die Mutterlauge abgegossen und erst mit einem, dann mit 2 vol. 90⁰ Alkohol versetzt und jedesmal wieder etwas eingedampft, wodurch noch wiederholte Krystallabscheidungen erzielt werden. Der zuletzt verbleibende Sirup wird nochmals mit 1 vol. Spiritus versetzt, nach längerem Absitzen amorpher, harzartiger Massen filtriert und bildet so nun das Material für die Gewinnung der wirksamen Base. Die Isolierung dieser gelang in befriedigender Weise nur mit Hülfe der Fällung mittels weingeistiger Sublimatlösung, welche, in sehr grossem Ueberschuss angewandt, die Base vollständig aus ihrer alkoholischen Lösung abscheidet. Der voluminöse, hellgelbe Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen, hierauf zwischen Filtrierpapier ausgepresst und, noch feucht vom Filter abgelöst, sofort wieder in 96⁰ Weingeist gut verteilt. Die Zersetzung durch Schwefelwasserstoffgas erfolgt dann leicht schon in der Kälte, und das Filtrat vom Schwefelquecksilber, eine dunkelrotbraune, etwas grünlich fluorescierende Flüssigkeit, enthält sodann neben Salzsäure und sehr übelriechenden Schwefelderivaten des Alkohols die Base schon in ziemlich reinem Zustande. Man gewinnt sie durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit 3 vol. Aether und reinigt sie nach dem weiter unten angegebenen Verfahren.

In den Filtraten des Sublimatniederschlags ist kein Alkaloid mehr nachzuweisen; es konnte aus denselben aber noch Bernstein-

säure und eine Zuckerart isoliert werden, welche mit Phenylhydrazin eine bei 195—197° schmelzende krystallinische Verbindung lieferte.

Das Curin. $C_{18}H_{19}NO_3$.

Das Rohcurin enthält die Base zu fast gleichen Teilen in einer krystallinischen und einer amorphen Modifikation. Um erstere zu gewinnen, wird das trockene Rohcurin durch wiederholtes Auskochen mit Benzol erschöpft. Aus dem erst nach völligem Erkalten filtrierten Benzollösungen scheiden sich nach einigen Tagen teils farblose Nadeln, teils dicke rhombische Tafeln ab, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge nochmals mit warmem Benzol digeriert und an der Luft getrocknet werden; schneeweisse, etwas seidenglänzende vierseitige Prismen mit abgeschrägten Endflächen; Schmp. 161° C; sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol und Benzol, erheblich leichter in verdünntem Alkohol und Chloroform. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt krystallisiertes Curin erst bei 212° C. Die aus Aethylalkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 159—163° C. und verwitterten etwas an der Luft. Es stellte sich heraus, dass die aus Benzol und Aethylalkohol gewonnenen Krystalle 1 Mol. Lösungsmittel gebunden enthielten, das beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 180° C. entwich, während aus Methylalkohol Curin ohne molekular gebundenes Lösungsmittel auskrystallisiert.

In verdünnten Säuren löst sich Curin zur farblosen, anfangs süss, hinterher wenig bitter schmeckenden Flüssigkeit. In reinem Wasser ist die Base nahezu unlöslich, in konzentrierten Aetzalkalien hingegen löslich. Aus Methylalkohol krystallisiertes Curin ist nicht merklich hygroskopisch und bleibt auch im Sonnenlichte auf die Dauer farblos. Die schwefelsaure Lösung dreht die Polarisationsebene nach Links.

Reaktionen. Mit einem Tropfen Vanadinschwefelsäure befeuchtet, lösen sich die Krystalle rasch mit kohlschwarzer Farbe, der sich aber alsbald am Rande dunkelblaue Töne beimischen. Nach 10—15 Minuten geht die Färbung in Hellzwiebelrot über.

Metaphosphorsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Curinlösungen einen voluminösen weissen Niederschlag. Ausser den bekannten Alkaloidreagentien, welche sämtlich amorphe Fällungen hervorrufen, werden Curinsalzlösungen gefällt durch die Jodide, Bromide und Phosphate der Alkalien, durch Chlorcalciumlösung und Rhodankalium. Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung bewirkt beim Erwärmen Reduktion; Millons Reagens: keine Rotfärbung.

Die Elementaranalysen des Curins führten zu der Formel

$$C_{18}H_{19}NO_3.$$

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel.	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3$
C	72,11	72,58	72,36	72,54	72,65	72,50	—	—	72,45	72,72
H	6,52	6,88	6,55	6,50	6,50	6,58	—	—	6,68	6,39
N	—	—	—	—	—	—	5,08	4,88	4,98	4,71.

Curinplatinchlorid, $(C_{18}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$.

Das Curinplatinchlorid erhält man durch Fällung der wässrigen salzsauren Curinlösung mit überschüssigem Platinchlorid als amorphes, hellgelbes Pulver. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich und war auf keine Weise krystallinisch zu erhalten. Es bindet kein Krystallwasser und nimmt über Schwefelsäure im Exsiccator bald konstantes Gewicht an.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel.	Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$
C	—	—	—	—	—	—	—	43,19	—	43,19	43,15
H	—	—	—	—	—	—	—	4,29	—	4,29	3,98
Pt	19,07	19,05	19,23	19,42	19,37	19,19	19,29	—	—	19,23	19,34
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	21,15	21,15	21,22.

Die Versuche, die einfachen Salze des Curins zu gewinnen und zu analysieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Keines derselben zeigte Neigung zu krystallisieren.

Curinmethyljodid, $C_{18}H_{19}NO_3CH_3J$.

Die Behandlung des Curins mit Methyljodid ergab, dass das Alkaloid eine tertiäre Base ist.

Zur Gewinnung des Curinmethyljodids wird das fein gepulverte Curin mit Methylalkohol befeuchtet und mit der berechneten Menge Methyljodid zwei Stunden in einer kleinen Druckflasche auf 100° C. erhitzt. Das zunächst nicht krystallinische Reaktionsprodukt wird in kochendem Methylalkohol gelöst, aus welchem sich alsbald feine, hellgelbe, zu Kugeln vereinigte Nadeln in grosser Menge abscheiden. Das so erhaltene Jodid der Ammoniumbase lässt sich auch aus Aethylalkohol oder heissem Wasser umkrystallisieren. Es schmilzt bei 252 bis 253° C.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$	Gefunden
C	51,99	51,69
H	5,02	5,84
J	28,84	29,17

Das Curinmethylchlorid, erhalten durch Behandlung des Jodids mit Chlorsilber, krystallisiert aus heissem Methylalkohol in farblosen, rhombischen Tafeln.

Das Ammoniumhydroxyd des quaternären Methylcurins ist nicht krystallisierbar. Es wurde aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd als amorpher, rotgelber, in Wasser und Alkohol leicht löslicher, in Aether aber unlöslicher Lack erhalten. Die wässrige Lösung desselben reagiert stark alkalisch und giebt die gleichen Reaktionen wie Curin.

Die Verbindungen des quaternären Methylcurin äussern die charakteristischen Wirkungen des Curare, welche das tertiäre Curin nicht erkennen lässt, und zwar in derselben Stärke, wie das nachstehend zu beschreibende Tubocurarin.

Curin enthält eine Methoxylgruppe, welche mit Hilfe der Zeiselschen Methode nachgewiesen werden kann.

0,2018 g gaben 0,1625 AgJ = 0,0214 (OCH_3) (ber. 0,0211).

Das schon durch die Löslichkeit des Curins in Aetzalkalien angedeutete Vorhandensein von Hydroxyl konnte nicht durch Benzoylieren, wohl aber durch Behandlung von Curin mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung nachgewiesen werden, wobei der indessen nicht krystallisierbare Methyläther des Methylcurins entstand, dessen Platin- und Golddoppelsalz analysiert mit der Theorie ziemlich gut übereinstimmende Zahlen lieferten. Die aus dem Jodid dieser Verbindung durch Silberoxyd isolierte freie Base, gleichfalls von starker Curarewirkung, gab in bemerkenswerter Weise mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe prachtvolle Violettfärbung, welche für die Curarine aus anderen Curaresorten charakteristisch, dem Curarin, Tubocurarin und Methylcurin aber nicht eigentümlich ist.

Bei der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Curin entstehen, erkennbar am Geruche, reichliche Mengen von Aminbasen. Ausserdem aber konnte in den Produkten der Kalischmelze mit einiger Sicherheit nur Protocatechusäure nachgewiesen werden.

Der schon beim Verbrennen des Curins auf Platinblech bemerkbare Chinolingeruch zeigt sich noch viel intensiver bei der Destillation der Base mit Natronkalk oder Zinkstaub. Die letztere Operation wurde zweimal mit je 5,0 g Curin im Wasserstoffstrom ausgeführt, wobei die flüchtigen Zersetzungsprodukte in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurden. Während sich die letztere alsbald rosarot färbte und Fluorescenz annahm, sammelten sich in den vorderen kalt gehaltenen Teilen des Verbrennungsrohrs kleine Mengen eines dicken hellgelben Oels, welches, sobald es mit der Luft in Berührung kam, sich sofort prachtvoll smaragdgrün, dann allmählich blau und zuletzt rotviolett färbte. An verdünnte Salzsäure gab es eine Base ab, während ein brauner Teer ungelöst blieb. Die wässrig salzsaure Lösung gab mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, in schönster

Weise die charakteristische Thalleiochinreaktion. Dieses Verhalten entspricht dem des von Skraup[1]) aus Oxychinolin dargestellten Para-Chinanisols, dem Methyläther des Para-Oxychinolins $C_9H_6O \cdot CH_3 \cdot N$. Wenn auch die exakte Identifizierung des aus Curin erhaltenen Körpers mit dem Para-Chinanisol wegen zu geringer Ausbeute bis jetzt noch nicht möglich war, so sind doch die beobachteten Reaktionen charakteristisch genug, um die Existenz eines oxymethylierten Chinolinringes im Curin höchst wahrscheinlich zu machen. Die Hauptmenge der bei der Destillation mit Zinkstaub erhaltenen Produkte bestand aus Trimethylamin.

Das Tubocurarin.

Das nach dem oben (pag. 663) angegebenen Verfahren aus dem Tubocurare isolierte Tubocurarin wird gereinigt, indem man den aus der alkoholischen Lösung durch Aetherfällung erhaltenen und über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag so oft wiederholt aus alkoholischer Lösung von Neuem mit 5 vol. Aether fällt, bis das (durch Vorversuche ermittelte) Maximum der Wirksamkeit erreicht ist, d. h. bis 1 mg pro 1 Kilo Kaninchen tötlich wirken. Es stellt eine amorphe, hellrötlichgelbe, lockere Masse dar, die sich auch an feuchter Luft wenig verändert. Die Ausbeute beläuft sich auf 9—11 % des Ausgangsmaterials.

Das Hydrochlorat, als welches das Alkaloid nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen wird, ist in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol klar und ohne Rückstand zur hellrotgelben, etwas grünflorescierenden Flüssigkeit löslich, in Aether, Benzol, reinem Chloroform und Petroläther unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer und schmeckt intensiv bitter (nicht süss, wie Curin).

Aus allen Beobachtungen ergab sich, dass das Alkaloid mit dem Curarin, das ich schon früher aus Calebassencurare isoliert hatte, nicht identisch ist. Letzteres wirkt dreimal so stark wie Tubocurarin. Auf konzentrierte Schwefelsäure reagiert Tubocurarin sehr unbestimmt. Es entstehen schmutzigbraune Farbentöne. Bemerkenswert hingegen ist die Vanadinschwefelsäurereaktion. Sie verläuft genau so wie beim Curin: zuerst entsteht eine kohlschwarze Färbung, die nach einigen Minuten in Zwiebelrot übergeht.

Auch gegen Metaphosphorsäure und die übrigen bei der Beschreibung des Curin angeführten Reagentien verhält sich Tubocurarin genau wie Curin mit alleiniger Ausnahme der Alkaliphosphate, durch die es nicht gefällt wird.

---

[1]) Monatshefte der Chemie. III. 544.

Die Darstellung der freien Base gelang nicht in befriedigender Weise. Durch Silberoxyd, welches ich zu diesem Zwecke auf das Hydrochlorat einwirken liess, fand eine teilweise Oxydation des Alkaloids unter merklicher Abnahme seiner Wirksamkeit statt. Da sich das Hydrochlorat als zur Analyse ungeeignet erwies, wurden hierzu das leicht rein zu gewinnende Platindoppelsalz und das Hydrojodat verwendet.

Tubocurarinplatinchlorid $[C_{19}H_{22}NO_4 \cdot Cl]_2 Pt Cl_4$.

Hellgelbes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, erhalten durch fraktionierte Fällung der wässrigen Tubocurarinhydrochloratlösung mit Platinchlorid. Die durch Fällung mit kleineren Mengen des Reagens erzeugten ersten 2—3 Niederschläge, welche die letzten Verunreinigungen mitrissen, wurden beseitigt, und nur der auf Zusatz eines Ueberschusses von Platinchlorid erzeugte letzte Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Beifolgende Zahlen geben das Mittel, berechnet aus 14 Platinbestimmungen, 5 Chlorbestimmungen, 2 Stickstoffbestimmungen und 8 Elementaranalysen.

$[C_{19}H_{22}NO_4 \cdot Cl]_2 Pt Cl_4$.

Berechnet:		Gefunden im Mittel:
C	42,86	42,93
H	4,13	4,38
N	2,63	2,18
Cl	20,02	19,87
Pt	18,31	18,57

Tubocurarinjodid $C_{19}H_{22}NO_4 \cdot J$.

Die wässrige Lösung des Chlorids wurde durch Jodkaliumlösung im Ueberschuss gefällt, der voluminöse gelbe Niederschlag auf einem Hartfilter von der Mutterlauge möglichst vollständig abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet, hierauf in warmem Methylalkohol gelöst, aus der filtrierten Lösung durch Aether wieder gefällt, nach dem Trocknen abermals in Methylalkohol gelöst und die Lösung im Vakuum eingetrocknet: amorphe, leicht zerreibliche rotgelbe, glänzende Lamellen, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in warmem Methyl- und Aethylalkohol.

0,2440 gaben 0,1755 g AgJ = 0,0946 J = 27,48 % J.
berechnet für $C_{19}H_{22}NO_4J$: 27,94 % J.

Durch die Methoxylbestimmung nach Zeisel, welcher ich das Platindoppelsalz unterzog, konnte nachgewiesen werden, dass das Tubocurarin ebenso wie das Curin eine Methoxylgruppe enthält.

0,4577 g gaben 0,2125 AgJ $= 0,0281$ (OCH_3).
Berechnet für $[C_{18}H_{18}(OCH_3)NO_3 \cdot HCl]_2PtCl_4 = 0,0273$ „

Während sich Curin bei der Einwirkung von Jodmethyl wie ein tertiäres Amin verhält, findet zwischen Jodmethyl und Tubocurarin keine Reaktion statt.

Das Curin ist sicher ein tertiäres Amin, das die für Curare und Curarin charakteristische Nervenendwirkung nicht erkennen lässt. Die durch Einwirkung von Jodmethyl daraus entstehende quaternäre Base, das Methylcurin, zeigt nicht nur diese Wirkung, sondern ist auch in seinem ganzen Verhalten dem Tubocurarin unverkennbar ähnlich. Das Ergebnis der Analyse, welche für Tubocurarin eine Methylgruppe und ein Sauerstoffatom mehr als für Curin aufwies, legte daher vor Allem die Vermutung nahe, dass das Tubocurarin die natürliche Methyl-Ammoniumbase des Curins + O sein könnte. In der That besitzt das Tubocurarin einige der für quaternäre Basen charakteristischen Eigenschaften. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, reagiert als freie Base stark alkalisch und bindet Haloide so fest, dass sie nur durch Silberoxyd eliminiert werden können. Endlich ist es durch die intensive Nervenendwirkung ausgezeichnet, die bei allen quaternären Basen so ausnahmslos beobachtet ist, dass sie wohl neben den chemischen als ein charakteristisches physiologisches Merkmal dieser Gruppe von Verbindungen gelten kann. In einzelnen Punkten, in denen es von den typischen Ammoniumbasen abweicht: mangelndes, oder wenigstens kaum merkliches Bestreben Wasser und Kohlensäure anzuziehen, stimmt es wiederum so mit den aus dem Curin künstlich dargestellten quaternären Basen überein, dass auch hierin kein zureichender Grund gegen seine quaternäre Natur erblickt werden kann.

II. Das Calebassencurare.

Das in Calebassen (Flaschenkürbisse) gefüllte Curare ist diejenige Sorte des südamerikanischen Pfeilgiftes, welche bis vor ungefähr 15 Jahren im europäischen Drogenhandel am häufigsten vorkam. Seit 10 Jahren hat der Export der Ware nach Europa und Nordamerika gänzlich aufgehört, und nachdem die kleinen Vorräte, welche sich noch im Besitze der grösseren Drogenhäuser befanden, aufgebraucht sind, ist zur Zeit nirgends mehr etwas davon aufzutreiben. Ich habe trotz vielen Umfragens nicht ermitteln können, aus welchem Grunde die Calebassen vom Markte so gänzlich verschwunden sind.

Venezuela, resp. der obere Teil des Flussgebietes des Orinoco und seiner Nebenflüsse lieferte früher hauptsächlich den Artikel in

Kürbissen, doch liegt mir auch eine Handelsnotiz vor, wonach die Kürbisware zuweilen auch von den Quellen des Rio Negro, Provinz Amazonas an der Grenze von New-Granada gekommen ist.

Durch R. Schomburgk wissen wir bestimmt, dass in Britisch-Guiana Strychnos toxifera Benth. das Hauptmaterial für die Pfeilgiftbereitung abgiebt. Nach G. Planchon ist Strychnos toxifera Benth. die Stammpflanze der Pfeilgiftsorten, welche zwischen Orinoco und Essequibo, südlich bis in das Gebiet des Rio Negro von den Eingeborenen fabriziert werden. Das Calebassencurare ist nun zweifellos als das hauptsächlich aus Strychnos toxifera Benth. bereitete Gift anzusehen.

Das Material für meine Untersuchungen bestand aus 17 Calebassen, welche ich in dem Zeitraum von 1884—1890 aus drei verschiedenen Bezugsquellen erhielt. Sie waren sämtlich noch uneröffnet und sind von mir selbst entleert worden.

Ich habe grösstenteils den Inhalt der einzelnen Calebassen gesondert verarbeitet und bin dabei zu dem Resultate gelangt, dass irgend welche wesentliche Differenzen nicht vorhanden waren, dass vielmehr alle in meinen Besitz gelangten Calebassen die gleichen Bestandteile enthielten. Es bietet nach den jetzt erreichten Erfahrungen keine Schwierigkeit mehr. Calebassen-, Tubo- und Topfcurare auch in kleineren Mengen sicher von einander zu unterscheiden.

Die Calebassen sind zur Hälfte bis Dreiviertel mit dem trocknen Pfeilgift angefüllt. Zur Entleerung desselben müssen die Kürbisschalen zerschlagen und von den Bruchstücken die sehr fest anhaftende Masse mit dem Messer abgelöst werden. Das Bruttogewicht der Calebassen schwankte zwischen 100—186 g, wovon 30—45 g auf die Emballage entfallen.

Das Calebassencurare ist sehr hart und von dunkelbrauner Farbe, in der Mitte der Calebassen bisweilen blasig, im Ganzen aber ziemlich homogen und schwierig zu pulverisieren. Das dunkel-zimtbraune Pulver ist von schwachem aber eigentümlichem Geruch und höchst intensiv bitterem Geschmack. Fremde Beimengungen fanden sich nur einmal, wo der ganze Inhalt der Calebasse von den Bruchstücken von Blättern durchsetzt war, die wahrscheinlich bei der Herstellung des Pfeilgiftes als Filter gedient hatten. Krystalleinschlüsse kamen niemals vor; die mikroskopische Untersuchung ergab ausser Steinzellen von verschiedener Grösse keine bemerkenswerten Befunde.

Im Trockenschrank giebt das Pulver bei 100° C. noch wechselnde Mengen von 5—12 % Feuchtigkeit ab und erweist sich bald mehr, bald weniger hygroskopisch.

Die Löslichkeit des Calebassencurare in Wasser schwankte bei dem Inhalt der verschiedenen Calebassen in den weiten Grenzen von 34—75 %.

Die Löslichkeit in Wasser ist für die Ausbeute an Curarin maſsgebend. Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung[1]) über Curare darauf hingewiesen, dass die Curarine in hohem Grade die Eigenschaft der Adsorption besitzen, und dass von beliebigen in ihrer Lösung erzeugten amorphen Niederschlägen, wie z. B. von Baryumsulfat, beträchtliche Mengen der Alkaloide mitgerissen und so festgehalten werden, dass sie auch durch oftmaliges Auswaschen mit Wasser nicht mehr zu gewinnen sind. So adsorbieren auch die in Wasser unlöslichen Anteile erhebliche Mengen wirksamer Substanz, die sich weder durch Anwendung von Wärme noch durch Extraktion mittels Spiritus befriedigend abscheiden lassen.

Die Wirkungsintensität des Calebassencurare variiert in den Grenzen von 1.5—3,0 mg Dosis letalis pro 1 kg Körpergewicht des Kaninchens, wobei indessen nur der in Wasser lösliche Anteil des Curare in Rechnung gezogen ist.

Aschenanalyse. Ein zu gleichen Gewichtsteilen aus dem Inhalt von fünf verschiedenen Calebassen hergestelltes Gemisch hinterliess 6.1 % Asche (halb soviel als das Tubocurare). Die Asche war rotbraun gefärbt, reagierte kaum alkalisch und enthielt keine Karbonate Die qualitative Prüfung zeigte einen hohen Gehalt an Schwefelsäure und Mangan an. Die quantitative Analyse ergab:

In Wasser löslich:	K_2SO_4	50,826
	NaCl	1,367
In Wasser unlöslich:	SO_3	1,472
	P_2O_5	0,620
	CaO	10,030
	MgO	18,277
	Mn_3O_4	11,295
	$Fe_2(PO_4)_2$	2,783
	Sand und Kohle	3,330
		100,000

Allgemeines Verhalten der wässrigen Lösung des Calebassencurare. Die filtrierte wässrige Lösung reagiert ausnahmslos schwach sauer. Unterschichtet man sie in schwacher Konzentration vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine schön purpurrote Färbung auf.

[1]) Chemische Studien über Curare, Beiträge zur Physiologie. Carl Ludwig zu seinem 70. Geburtstage gewidmet. Leipzig 1886. F. C. W. Vogel.

Konzentrierte Salpetersäure färbt die Lösung langsam ebenfalls purpurrot; mit einem Metaphosphorsäurestückchen umgerührt trübt sie sich nur schwach. Ammoniak und Aetzalkalilaugen bewirken keine Fällung. Silbernitrat trübt die mit Salpetersäure versetzte Lösung, in welcher aber erst nach dem Kochen ein flockiger Niederschlag von Chlorsilber auftritt.

Jod- und Bromkaliumlösungen erzeugen sofort voluminöse Fällungen, ebenso die gebräuchlichen Alkaloidreagentien. Der durch Platinchlorid bewirkte Niederschlag wird in der Regel auch nach längerem Stehen entweder gar nicht oder nur unbedeutend reduziert, während auf Zusatz von Goldchlorid fast momentan starke Reduktion stattfindet. Das Verhalten gegen Platinchlorid ist deshalb von einiger Wichtigkeit, weil es zur Unterscheidung von Calebassen- und Topfcurare dienen kann. Der in der Lösung des letzteren erzeugte Platinniederschlag wird stets nach kurzer Zeit reduziert.

Das Curarin.

Für den wirksamen Hauptbestandteil des Calebassencurare möchte ich den alten Namen „Curarin" beibehalten. Bei der Isolierung desselben hat sich die in der Hauptsache schon in meiner ersten Mitteilung vom Jahre 1886 beschriebene Darstellungsmethode am besten bewährt. Die Fällung des Alkaloids aus weingeistiger Lösung durch Quecksilberchlorid, welche bei der Gewinnung des Tubocurarins vortreffliche Dienste leistet gab beim Calebassencurare ganz schlechte Resultate.

Das fein gepulverte Curare wird mit der 25 fachen Menge Wasser in einen Kolben gebracht und unter häufigem Durchschütteln acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des ersten Auszugs behandelt man den ungelösten Rückstand noch zweimal, das dritte Mal unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit der gleichen Wassermenge. Nach dreimaliger Extraktion liefert das Pulver keine nennenswerten Mengen von Alkaloid mehr. In Fällen, wo das Filtrieren der rein wässrigen Auszüge Schwierigkeiten bereitet, wird vor dem Aufgiessen aufs Filter so viel Alkohol beigemischt, bis die Filtration befriedigend von statten geht. Wo man die Wahl hat, ist es aber immer vorteilhafter, mit rein wässrigen Lösungen zu arbeiten.

Die Filtrate werden ohne alle weitere vorherige Reinigung sofort so lange mit wässrigem Platinchlorid versetzt, bis das Fällungsmittel eine abfiltrierte Probe nicht mehr trübt. Der sehr voluminöse, lehmfarbene Niederschlag wird auf Hartfiltern gesammelt, vor der Wasser-

strahlpumpe gut abgesaugt und mit Alkohol wiederholt ausgewaschen. Die platinhaltigen Filtrate zeigen nach einiger Zeit Reduktion, während der Platinniederschlag seine Farbe nicht verändert. Man nimmt ihn noch feucht vom Filter, verteilt ihn sorgfältig in absolutem Alkohol und zersetzt ihn, indem man durch die auf dem Dampfbad erhitzte Suspension einen lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff leitet und von Zeit zu Zeit durch Zusatz einiger Tropfen weingeistigen Ammoniaks die frei werdende Salzsäure neutralisiert. Die Zersetzung des Niederschlags, die in der Kälte durchaus nicht gelingt, pflegt so nach einer halben Stunde beendet zu sein. Es wird nun das Schwefelplatin abfiltriert, ein paar mal mit absolutem Alkohol nachgewaschen und aus den vereinigten dunkelrotbraun gefärbten Filtraten das Curarin durch 5 vol. Aether ausgefällt. Das in sehr voluminösen fleischfarbenen Flocken ausfallende Alkaloid filtriert man möglichst rasch ab, wäscht es gut mit Aether und bringt es zusammen mit dem Filter sofort unter die Glocke eines geräumigen Schwefelsäureexsiccators, wo es dann, ohne durch Wasseranziehung feucht zu werden, nach einiger Zeit zu einem lockeren, wenig gefärbten Pulver eintrocknet. Das so gewonnene Präparat ist noch mit Schwefel und anorganischen Salzen verunreinigt; man befreit es davon durch Auflösung in einem Gemische von 4 T. Chloroform und 1 T. absolutem Alkohol, filtriert die Lösung und lässt sie an der Luft verdunsten. Der verbleibende granatrote, durchsichtige Lack wird dann noch einmal in wenig absolutem Alkohol gelöst, die filtrierte Lösung abermals mit 5 vol. Aether gefällt und der trockne Niederschlag nochmals aus der Chloroformalkohollösung zur Trockne gebracht.

Die angegebenen Prozeduren müssen so oft wiederholt werden, bis das Curarin die Wirkungsprobe besteht, d. h. bis 0,34 mg pro 1 kg Kaninchen die tötliche Wirkung haben. Häufig ist dies indessen schon nach dem erstmaligen Eintrocknen aus Chloroformalkohollösung der Fall.

Es hat sich als nicht zweckmässig herausgestellt, bei der Darstellung des Curarins grössere Mengen als den Inhalt einer Calebasse auf einmal in Arbeit zu nehmen. Die Platinfällung zumal darf nicht mit allzu konzentrierten Lösungen vorgenommen werden. Auch bei der Zersetzung des Platinniederschlags arbeitet es sich sehr schlecht und auf Kosten der Ausbeute mit grossen Quantitäten.

Da die Ausführung genauer Wirkungsproben mit dem Rohmaterial es gestattet, ziemlich genau anzugeben, wieviel Curarin in einer Quantität Curare enthalten ist, so kann auch die Ausbeute, welche nach der beschriebenen Methode an reinem Curarin erhalten wird, ziemlich genau auf Prozente des vorhandenen Alkaloids berechnet werden.

Sie belief sich in fünf genau ausgeführten Versuchen auf 50, 78, 76, 44 u. 49% der berechneten Menge.

Das erhaltene Curarin war in allen Fällen das gleiche. Es bildet nach dem Verdunsten der Chloroformalkohollösung glänzende, sehr harte, granatrote Lamellen. Wenn genügend gereinigt, löst es sich leicht und völlig klar in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, auch in alkoholhaltigem Chloroform, während es in Aether, Petroläther, Benzol, Aceton und reinem Chloroform unlöslich ist. Aus keinem Lösungsmittel ist es krystallinisch zu erhalten. Es ist geruchlos und schmeckt intensiv bitter. Im Kapillarrörchen erhitzt, lässt es einen scharfen Schmelzpunkt nicht erkennen, zersetzt sich aber über 150° unter starker Verfärbung. Zerbricht man dann das Kapillarröhrchen, so nimmt man deutlich Trimethylamingeruch wahr. Auf dem Platinblech erhitzt, bläht es sich stark auf, stösst nach Chinolin riechende Dämpfe aus und hinterlässt eine sehr lockere, aber sehr schwer völlig verbrennende Kohle.

Die wässrige Lösung reagiert neutral. Da die Isolierung des Alkaloids aus der Platindoppelverbindung bei Anwesenheit von freiem Ammoniak erfolgt war, so war ich lange Zeit der Meinung, in dem Präparate die freie Base vor mir zu haben, um so mehr, als die wässrige Lösung auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine oder nur eine sehr geringe Trübung zeigte. Im weiteren Fortgang der Untersuchung stellte es sich aber bald heraus, dass nicht die freie Base, sondern ihr Chlorid vorlag. Erhitzt man nämlich die mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzte wässrige Lösung zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag von Chlorsilber ab. Das Chlor ist also in dem Chlorid sehr fest gebunden und wird demselben auch bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd nur sehr langsam vollständig entzogen, wobei zugleich unvermeidlich eine Zersetzung des Alkaloids durch Oxydation stattfindet.

Reaktionen.

1. Befeuchtet man auf einem Porzellandeckel eine Spur der trocknen Substanz mit absolutem Alkohol und lässt die Lösung in dünner Schicht langsam wieder eintrocknen, so erzeugt ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure sofort eine prachtvoll blauviolette Berührungszone, englische Schwefelsäure purpurrote und blauviolette Schlieren, Vanadinschwefelsäure eine dunkelveilchenblaue Färbung.

2. Unterschichtet man eine verdünnte wässrige Lösung vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsänre, so entsteht an der Grenzfläche beider

Flüssigkeiten alsbald eine purpurviolette Färbung. Ich ziehe diese sehr empfindliche Reaktion der Porzellandeckelreaktion vor.

3. Versetzt man die auf einer Porzellanfläche in dünner Schicht eingetrocknete alkoholische Lösung mit konzentrierter Salpetersäure, so färbt sich letztere vorübergehend schön blutrot, allmählich in braunrot übergehend. Im Reagenzglase färbt sich die mit viel Salpetersäure versetzte verdünnte wässrige Lösung zunächst hellrot (wie Brucin). Erwärmen verwandelt die Farbe in Dunkelpurpurrot.

4. In der wässrigen Lösung entsteht erst nach längerem Umrühren mit einem Stückchen fester Metaphosphorsäure ein schwacher, flockiger Niederschlag.

5. Platinchlorid erzeugt in derselben einen hellgelblichen voluminösen Niederschlag, der auch nach langem Stehen an der Luft keine Neigung zur Reduktion zeigt, während ein Tropfen Goldchlorid beim Einfallen in die Lösung sofort reduziert wird.

6. Jodwasserstoffsäure sowie auch Jodkalium und Bromkalium bewirken sehr voluminöse, gelbe Niederschläge.

7. Die wässrige Lösung des Curarinchlorid ist optisch inaktiv.

8. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt sich das Curarin unter rascher Abnahme seiner Wirksamkeit. Auch nach langsamem Eintrocknen wässriger Lösungen im Vakuum, noch mehr nach dem Eindampfen derselben auf dem Wasserbade lässt sich eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung an der Abnahme der Giftigkeit erkennen.

Curarinplatinchlorid.

Zu den Elementaranalysen diente in erster Linie das Platindoppelsalz. Da sich dasselbe nicht umkrystallisieren lässt, so wurde, um ein zuverlässig reines Präparat zu erhalten, die Lösung des Chlorids in drei Fraktionen mit Platinchlorid gefällt, die ersten beiden Fraktionen beseitigt und nur die dritte, bei welcher ein Ueberschuss des Fällungsmittels zur Anwendung kam, zu den Analysen benutzt. Der wiederholt mit absolutem Alkohohol und zuletzt mit Aether gewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein wenig gefärbtes, völlig amorphes, beim Reiben stark elektrisches Pulver, das sich nach längerer direkter Belichtung an der Oberfläche etwas dunkler färbt und daher besser vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und giebt beim Digerieren mit Kaliumchlorid nur ganz kleine Mengen von Curarinchlorid ab. Bei 100° C. findet allmählich Zersetzung statt. Im Kapillarröhrchen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen; über Schwefelsäure nimmt es nur ausserordentlich langsam konstantes Gewicht an.

Nachfolgende Zahlen geben das Mittel aus 11 Platinbestimmungen, 4 Chlorbestimmungen, 9 Elementaranalysen und 4 Stickstoffbestimmungen:

Berechnet für $[C_{19}H_{25}N_2O \cdot Cl]_2PtCl_4$:		Gefunden im Mittel:
C	45,54	45,21
H	4,99	5,28
N	5,59	5,23
Pt	19,40	19,47
Cl	21,37	20,78.

Das Curarinchlorid eignet sich wegen seines, vermutlich infolge der bei seiner Darstellung stattfindenden Einwirkung von freiem Ammoniak inkonstanten Chlorgehaltes nicht zur Analyse; wohl aber konnten obige Zahlen an dem leicht nach der oben bei Tubocurarin angegebenen Methode zu gewinnenden Curarinjodid kontrolliert werden. welches bei langsamer Verdunstung seiner methylalkoholischen Lösung bei einer gewissen Konzentration Sphärokrystallen ähnliche regelmässige Kugeln abscheidet, die aber beim weitern Einengen der Lösung wieder verschwinden. Es ist dies der einzige Fall, wo eine Verbindung des Curarins wenigstens eine gewisse Neigung zur Krystallbildung erkennen lässt.

Berechnet für $C_{19}H_{25}N_2O \cdot J$:		Gefunden im Mittel:
C	53,78	53,35
H	5,89	5,85
N	6,60	6,17
J	29,98	30,08.

Durch eine Reihe von Versuchen, bezüglich deren Details ich auf das Original verweisen kann, konnte nachgewiesen werden, dass das Curarin im Calebassencurare zum Teil an Chlor, zum Teil an Bernsteinsäure gebunden ist.

Aus den ätherisch alkoholischen Filtraten, aus welchen das Curarin abgeschieden worden war, konnten stets kleine Mengen eines zweiten Alkaloids isoliert werden, das in Wasser sehr wenig löslich ist. in seinen mit verdünnten Säuren bereiteten Lösungen intensiv grün fluoresciert und aus denselben nach Zusatz von Ammoniak mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Sein sonstiges Verhalten lässt auf eine tertiäre Base schliessen; es äussert schwach aber unverkennbar die Wirkungen des Curare; seine Salzlösungen geben mit Metaphosphorsäure voluminöse Niederschläge.

III. Das Topfcurare.

Eine dritte Curaresorte wird in kleinen Töpfchen aus ungebranntem Thon in den Handel gebracht. Es wird von Indianerstämmen (Orejones,

Yaguas, Pebas etc.) am oberen Amazonenstrom aus der Rinde von Strychnos Castelnaea Wedd. und vielen anderen nebensächlichen Ingredienzen fabriziert und ist seinen chemischen Bestandteilen nach vom Tubo- und Calebassencurare verschieden. Bisweilen zeichnet es sich durch einen eigentümlichen stark aromatischen Geruch aus.

Das Topfcurare hat eine ganz besonders missliche Eigentümlichkeit. Sein Gehalt an wirksamer Substanz ist in den weitesten Grenzen verschieden. Man trifft zwar Präparate, die alle anderen Curaresorten an Giftigkeit übertreffen, andererseits aber häufiger solche, die nur eine sehr schwache Wirkung aufweisen. So erhielt ich aus einer Bezugsquelle vier Töpfchen, die eine gute Ausbeute an einem Curarin lieferten, dass das Calebassencurare erheblich an Giftigkeit übertraf und im Folgenden beschrieben werden soll. Aus zwei anderen Sendungen konnte überhaupt kein einheitliches Curarin isoliert werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die für den Handel, nicht für den eigenen Bedarf fabrizierte Ware in hohem Grade Fälschungen unterworfen ist. Schon der spärliche Inhalt der einzelnen Töpfchen, bisweilen kaum 20 g, dessen Menge man zudem bei dem grossen Gewicht der irdenen Gefässe auch nicht annähernd schätzen kann, zeigt, dass mit diesem Tausch- und Handelsartikel gewiss häufig grobe Uebervorteilungen begangen werden.

Die oben erwähnten vier Töpfchen mit sehr stark wirkendem Curare stammten aus der Gegend von Majubuna am Marannon von den Pebas-Indianern; sie waren über Manaos in Nordbrasilien nach Europa gekommen.

Das Bruttogewicht der Töpfe beträgt 90—150 g. Behufs der Entleerung müssen sie zertrümmert werden, weil das in dünner Schicht zur festen Masse eingetrocknete Gift der rauhen Innenseite der Geschirre sehr fest anhaftet. Die in den einzelnen Töpfen enthaltene Giftmenge beträgt durchschnittlich 25 g; als Maximum fand ich einmal 40,0 g.

Das Gift ist ein trocknes, schwarzbraunes, auf dem muscheligen Bruche glänzendes, in grösseren Stücken bisweilen auch blasiges Extrakt und liefert beim Zerreiben ein graubraunes Pulver.

Makroskopisch sichtbare Krystalleinschlüsse fehlen; dagegen findet man bei der Untersuchung in Glyzerin erweichter Stückchen mit dem Mikroskop viele vierseitige Prismen, die aus Kaliumsulfat bestehen, ausserdem grössere und kleinere Steinzellen, Parenchymtrümmer und Schimmelfäden.

Bei 100° getrocknet gab es 8,3% Wasser ab; der Aschenrückstand betrug 7,9%. Die Asche, welche nur qualitativ untersucht

wurde, stimmte im Wesentlichen (Reichtum an Kaliumsulfat und Mangan) mit derjenigen des Calebassencurare überein.

Die Löslichkeit in Wasser schwankt zwischen 50—87%, die kleinste tötliche Dosis für 1 Kilo Kaninchen zwischen 1,0—10 mg.

Die filtrierte wässrige Lösung des Topfcurare unterscheidet sich von der des Calebassencurare in charakteristischer Weise dadurch, dass sie:

1. mit Metaphosphorsäure sofort eine voluminöse Fällung giebt,
2. beim Versetzen mit Platinchlorid nach kurzer Zeit starke Reduktion eintritt,
3. dass auch Aetzammoniak einen Niederschlag bewirkt;

gegen die Alkaloidreagentien und Haloidsalze verhält sie sich im Uebrigen wie die Lösung der beiden anderen Curaresorten.

Durch die auf Zusatz von Metaphosphorsäure und Ammoniak entstehenden Fällungen wird die Anwesenheit von Alkaloiden der Curingruppe angezeigt.

Bei der Isolierung und Trennung der Alkaloide hat sich folgende Methode am besten bewährt.

Das fein gepulverte Curare wird mit der zwanzigfachen Menge 50proz. Alkohols übergossen, unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen gelassen, die Lösung sodann ohne zu filtrieren abgegossen und der ungelöst gebliebene Bodensatz noch dreimal in gleicher Weise extrahiert. Die ersten drei klar abgegossenen Lösungen werden vereinigt, und nach Zusatz von Ammoniak sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Die vierte Portion wird nach Ammoniakzusatz mit dem Bodensatz zusammen mit Aether ausgeschüttelt. Durch die Verwendung schwachen Alkohols wird die Gallertbildung beim Schütteln mit Aether vollständig vermieden. Die ätherischen Ausschüttelungen liefern die Curine, die von ihnen getrennten wässrigen Flüssigkeiten das Curarin.

Aus den Rückständen der Aetherausschüttellungen wird zunächst durch erschöpfendes Auskochen mit Methylalkohol das Protocurin gewonnen. Seine Mutterlaugen liefern ein zweites krystallinisches Alkaloid, das Protocuridin, wenn man ihren in Chloroform gelösten Rückstand mit Wasser ausschüttelt. Die Krystalle der Base scheiden sich ohne Weiteres aus der mit Wasser gesättigten Chloroformlösung ab.

Das Protocurin.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Methylalkohol, worin es sehr schwer löslich ist, wird dieses Alkaloid in

farblosen haarförmigen Nadeln erhalten, welche auf dem Filter gesammelt und getrocknet schönen Atlasglanz zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Aethyl- und Methylalkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren. — Im Kapillarröhrchen erhitzt bräunt es sich bei 160° und schmilzt unter Zersetzung bei 306° C.; die geschmolzene Substanz riecht stark nach Trimethylamin.

Die Salzlösungen des Protocurin schmecken intensiv bitter und geben mit Metaphosphorsäure sehr voluminöse weisse Niederschläge. Charakteristische Farbenreaktionen giebt Protocurin nicht. Seine Salze sind krystallisierbar. Das Sulfat erhielt ich in schönen farblosen rhombischen Tafeln.

Die analytische Untersuchung des Protocurins konnte wegen Mangels an Material noch nicht abgeschlossen werden. Die Elementaranalyse und die Analyse des Platindoppelsalzes stützen vorläufig die Formel $C_{20}H_{23}NO_3$.

Das Alkaloid äussert eine schwache aber unzweifelhafte Curarewirkung.

Das Protocuridin.

Das Protocuridin ist als freie Base in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Zur Reinigung wird es wiederholt mit Chloroform ausgekocht, wobei es ungelöst in Form sehr harter farbloser dicker prismatischer Krystalle zurückbleibt, welche im Kapillarröhrchen bei 274—276° C. schmelzen. Von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst. Die Salzlösungen schmecken nicht merklich bitter und geben ausser mit den gebräulichen Alkaloidreagentien auch mit Metaphosphorsäure eine stark weisse Fällung. Charakteristische Farbenreaktionen fehlen auch bei diesem Alkaloid.

Das Sulfat und das Protocuridinplatinchlorid sind leicht krystallinisch zu erhalten. Für die Aufstellung einer Formel sind die vorliegenden analytischen Resultate noch nicht ausreichend (wahrscheinlich $C_{19}H_{21}NO_3$).

Das Protocurarin.

Das Curarin des Topfcurare nenne ich zur Unterscheidung von den beiden anderen und im Hinblick auf seine stärkere Wirkung Protocurarin. Man gewinnt es aus den durch Ausäthern von den Curinen befreiten Lösungen nach Beseitigung aller in Alkohol unlöslichen Bestandteile durch Fällung der alkoholischen Lösung mit weingeistiger Sublimatlösung und verfährt bei seiner Reinigung wie beim Calebassencurarin. Protocurarinchlorid ist ein amorphes, mattrotes

Pulver, leicht löslich in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol und alkoholhaltigem Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, färbt es sich braun und erst nach dem Einstreuen einer Spur gepulverten Kaliumbichromats verwandelt sich die Farbe in lebhaftes Violett. Konzentrierte Salpetersäure löst es sofort mit kirschroter Farbe. Vanadinschwefelsäure giebt eine rotviolette Färbung.

In der wässrigen Lösung des Chlorids verursacht Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; Metaphosphorsäure bewirkt eine voluminöse, gelbe Fällung. Der durch Platinchlorid erzeugte anfangs helle Niederschlag wird am Lichte durch Reduktion binnen Kurzem dunkel; auch ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert; Ferrichlorid färbt die Lösung dunkelbraun. Beim Erhitzen des mit Chlorkalklösung versetzten Chlorids erfolgt Entfärbung und Abscheidung eines amorphen weissen Niederschlags.

Den übrigen Alkaloidreagentien gegenüber verhält sich Protocurarin wie Curarin. Seine Salzlösungen sind optisch inaktiv.

Zur Analyse dienten das Jodid und das unter sorgfältigem Lichtabschluss dargestellte Platindoppelsalz.

Berechnet für $C_{19}H_{24}NO_2J$		Gefunden
C	53,64	53,39
H	5,64	5,84
N	3,29	4,56
J	29,88.	29,97.
$[C_{19}H_{24}NO_2Cl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	19,40.	19,46.

Die kleinste tötliche Dosis des Protocurarin für 1 Kilo Kaninchen beträgt 0,24 mg gegenüber von 0,34 mg für Calebassencurarin.

IV. Ueber Curarerinden.

Die Anatomie der Rinden von Strychnos toxifera Benth., Str. Castelnaei Wedd., Str. Gubleri G. Planchon und Str. Crevauxii G. Planchon, also derjenigen Arten, von denen man annehmen darf, dass sie in den verschiedenen Curaredistrikten Südamerikas die wesentlichen Ingredienzen für das Pfeilgift bilden, ist von G. Planchon[1]) in mehreren Abhandlungen eingehend beschrieben worden. Bei unverkennbarer Uebereinstimmung im Typus des Rindenbaues finden sich bei den einzelnen Species in betreff der Mächtigkeit der

[1]) Journal de Pharmacie et de Chimie. V. Sér. Tome IV et V. 1881—1882.

einzelnen Schichten und der Grösse gewisser zelliger Elemente Abweichungen, die vielleicht dazu benutzt werden können, die Rinden der verschiedenen Species von einander zu unterscheiden.

Die von G. Planchon untersuchten Materialien bestanden aus Objekten der Pariser Weltaustellung vom Jahre 1889 (Abteilung Venezuela) und aus Rinden und anderen Pflanzenteilen, welche Crevaux und andere Reisende aus Südamerika mitgebracht hatten. Planchon's Angaben sind insofern von besonderem Werte, als er bei der Mehrzahl der von ihm untersuchten Rinden durch den Besitz der übrigen für die botanische Diagnose nötigen Pflanzenteile im Stande war, die Abstammung der Rinden mit Sicherheit anzugeben.

Der allen untersuchten Rinden zukommende allgemeine anatomische Habitus ist kurz folgender. Unter einer aus braunen Tafelzellen bestehenden Korkschichte folgt rotbraunes primäres Rindenparenchym, auf dieses ein mehr oder weniger breiter, kontinuierlicher Sklerenchymring und nach innen von diesem eine zweite, meistens breitere Schicht von Parenchym. In beiden Parenchymlagen kommen auch einzelne Sklereiden und ausserdem viele Kalkoxalatkrystalle vor. In der Hauptsache sind, nebenbei bemerkt, die anatomischen Verhältnisse der Rinden der Curarestrychnos dieselben, wie die der ostindischen Strychnin resp. Brucin enthaltenden Species.

Eine andere Frage ist es nun aber, von welchen Teilen der Pflanze, in welcher Periode ihres Stoffwechsels und in welcher Ausdehnung die Rinden von den Indianerstämmen bei der Curarefabrikation verwendet werden.

Leider finden sich über diesen Punkt in den Schriften der Reisenden, welche die Curaredistrikte besucht haben, nur sehr ungenügende und oberflächliche Angaben. Schomburgk[1]) allein bemerkt ausdrücklich, dass beim Einsammeln der Materialien für die Pfeilgiftbereitung von denjenigen Exemplaren von Strychnos toxifera Benth. Stämme und holzige Zweige genommen werden, die in ihren jungen Zweigen zeigten, dass sich die Pflanzen im vollen Safte befanden. Von diesen Materialien — so heisst es bei Schomburgk und Appun[2]) übereinstimmend — wurde dann Rinde und Alburnum abgeschält. Crevaux[3]) erzählt, dass die Indianer in Französisch-Guiana die horizontal unter der Erde verlaufenden Wurzeln von Strychnos Crevauxii ausgruben, in Bündel packten und

[1]) Reisen in Britisch-Guiana in den Jahren 1840—1844. Leipzig 1847. p. 410. ff.

[2]) Unter den Tropen. Jena Costenoble. 1871. II. Bd.

[3]) Voyages dans l'Amerique du Sud. Paris 1883. p. 268.

über Nacht in den Fluss legten. Nach 24 Stunden, wurde die Rinde, die sich nun in kleinen Stücken abblätterte, abgeschabt.

Mir selbst lagen drei verschiedene Rinden vor. Die eine derselben stammte aus dem Museum der Pharmaceutical Society in London und war vor mehreren Jahren von Herrn Holmes dem Dr. J. Tillie in Edinburgh mit der Etiquette „Strychnos toxifera" übergeben worden. Von Dr. Tillie hatte ich eine sehr kleine Menge der Droge erhalten. Die zweite Rinde verdankte ich in etwas grösserer Menge der Güte der Herrn G. Planchon und Dastre in Paris. Ersterer bezeichnete es als höchst wahrscheinlich, dass sie Strychnos toxifera Benth. angehört. Die dritte Rinde endlich erhielt ich zusammen mit Früchte und Blätter tragenden Zweigen einer Strychnacee von Herrn Dr. Ehrenreich in Berlin, der die Gegenstände aus der verlassenen Hütte eines Giftkoches am Rio Purrus mitgebracht hatte. Die anatomische Untersuchung ergab nun, dass von diesen 3 Rinden die erste und dritte lediglich aus Korkgewebe bestanden, dass also beim Einsammeln derselben der Kork allein vom übrigen Rindengewebe abgelöst worden war. Die zweite Rinde wies vollständig alle zum normalen Rindenbau gehörigen Gewebeschichten auf. Bezüglich der näheren Details dieser Untersuchungen muss ich auf den II. Teil meiner Monographie verweisen, wo die wichtigeren Punkte auch durch genaue Abbildungen illustriert sind.

Durch die chemische Untersuchung liess sich ermitteln, dass die beiden nur aus Korkgewebe bestehenden Rindenteile reichliche Mengen, nämlich 7 resp. 2% Curarin enthielten, während in der zweiten vollständigen Rinde neben sehr wenig Curarin in reichlicherer Menge eine amorphe, schwach curareartig wirkende tertiäre Base enthalten war. Letztere liess sich durch Behandlung mit Jodmethyl in ein quaternäres Jodid überführen, das nach Wirkung und sonstigem Verhalten von Curarinjodid nicht zu unterscheiden war. Im Uebrigen besass diese tertiäre Base aus der vollständigen Rinde die gleichen Eigenschaften wie diejenige, welche in kleiner Menge aus Calebassencurare gewonnen worden war. —

Ueberblickt man die an den verschiedenen Objekten der Curaregruppe gemachten Beobachtungen, so drängt sich zunächst in chemischer Beziehung die Thatsache in den Vordergrund, dass zwei Reihen von Alkaloiden nebeneinander in den Curaresorten und Curarerinden vorkommen. Diejenigen der ersten Reihe, die Curine, teils krystallinische, teils amorphe Körper, sind in Wasser schwer oder unlöslich, aus den Lösungen ihrer Salze durch Ammoniak fällbar, können aus ammoniakalischer Mischung mit Aether ausgeschüttelt werden und geben ohne Ausnahme voluminöse Niederschläge mit Metaphosphorsäure. Die

charakteristische Curarewirkung äussern sie entweder gar nicht oder nur in geringem Grade. Die Alkaloide der zweiten Reihe, die Curarine sind ohne Ausnahme amorphe, gelbrot gefärbte Körper, leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Aether. Aus ihren Salzlösungen kann die Base weder durch Ammoniak noch durch Aetzalkalien abgeschieden und durch kein Lösungsmittel ausgeschüttelt werden. Ihren Haloidsalzen, von denen das Jodid regelmässig in Wasser schwer löslich ist, kann das Haloid nur durch Silberoxyd vollständig entzogen werden. Sie sind die Träger der starken Curarewirkung.

An zwei Curinen konnte durch Umwandlung in quaternäre Verbindungen mittels Jodmethyl nachgewiesen werden, dass sie tertiäre Amine sind. Die so erhaltenen quaternären Derivate boten eine überraschende Uebereinstimmung mit den natürlichen Curarinen. Mit Berücksichtigung der übrigen Eigenschaften der letzteren kann daher die Annahme nicht mehr gewagt erscheinen, dass auch die natürlichen Curarine quaternäre Basen sind.

Berücksichtigt man ferner, dass die beiden Curarerinden, die lediglich aus Korkgewebe bestanden, viel Curarin enthielten und ein Curin in ihnen wenigstens nicht nachzuweisen war, dass dagegen die dritte curarinarme aus dem kompletten Rindengewebe bestand, von welchem sich der Kork in Zusammenhang nicht ablösen liess, so gewinnen folgende weitere Annahmen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Die Curarine entstehen offenbar in reichlicher Menge nur in einer bestimmten Vegetationsperiode der Pflanze im Stoffwechsel der Rinde und häufen sich im Korkgewebe an. Die Muttersubstanzen dafür dürften die im übrigen Rindengewebe aufgespeicherten tertiären Curine abgeben. Die Giftköche im Bezirke des Calebassencurare entnehmen wohl, wie es auch aus Schomburgk's Erzählung hervorgeht, den Kork der Pflanze zur Zeit des stärkstens Safttriebes, wo er sich wahrscheinlich leicht von seinem Cambium ablöst. So würde sich der geringe Gehalt des Calebassencurare an Curinen erklären, während möglicherweise bei der Bereitung der anderen Curaresorten, die mehr oder weniger reich an Curinen sind, die ganze Rinde zur Verwendung kommt.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

89. Ueber einige Abkömmlinge des Tropins.

Von A. van Son.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche bilden einen Teil einer experimentellen Studie[1], bei welcher speziell die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildeten Verbindungen, das Tropinjodid: $C^8H^{14}JN$, das Tropinbromid: $C^8H^{14}BrN$ und das Tropinchlorid: $C^8H^{14}ClN$, im Hinblick auf das dem Tropin nahestehende Scopolin, einer weiteren Prüfung unterzogen wurden. Ueber die in letzterer Richtung erzielten Resultate soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden. An dieser Stelle will ich zunächst nur das Betaïn, das Cholin und das Neurin des Tropins beschreiben, Verbindungen, welche zur Ergänzung früherer Arbeiten von E. Schmidt und seinen Schülern[2]) beiläufig bei dieser Gelegenheit mit dargestellt wurden.

Die letzteren Versuche haben gelehrt, dass das Tropin gegen Monochloressigsäure, Aethylenchlorhydrin und Aethylenbromid ein ganz analoges Verhalten zeigt, wie das Trimethylamin, das Pyridin und andere einfacher konstituierte tertiäre Basen. Wie weit das Tropinbetaïn, das Tropincholin und das Tropinneurin in der physiologischen Wirkung mit den entsprechenden Trimethylaminabkömmlingen, dem eigentlichen Betaïn, Cholin und Neurin, übereinstimmen, soll noch durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

I. Tropinbetaïn: $C^8H^{15}ON \begin{cases} CH^2—CO \cdot OH \\ OH. \end{cases}$

Um zunächst festzustellen, ob die Monochloressigsäure auf Tropin unter Bildung eines Betaïns überhaupt einwirkt, erhitzte ich 0,5 g Tropin mit 1 g Monochloressigsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es resultierte hierbei eine farblose, sirupartige Flüssigkeit, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol löste. Goldchlorid erzeugte in der wässrigen Lösung einen gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löste. Aus letzterer Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe, feder-

[1]) Inauguraldissertation, Marburg 1897.
[2]) Annal. d. Chem. 267.

artig gruppierte Blättchen aus, welche nach dem Trocknen bei 223 bis 224° C. schmolzen. Aus der Mutterlauge obiger Goldchloridfällung schieden sich nach dem Eindampfen gelbe, tafelförmige Krystalle aus, die in dem Aeusseren, den Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkte: 210—212° C., mit Tropingoldchlorid übereinstimmten.

Aus diesem Vorversuch ging somit hervor, dass die Monochloressigsäure bei 100° zwar schon auf Tropin einwirkt, die Reaktion in dem gewünschten Sinne jedoch keine vollständige ist. Bei den weiteren Versuchen wurde das Tropin daher mit der doppelten Menge der Monochloressigsäure 3 Stunden lang auf etwa 130° C. erhitzt.

Goldsalz des Tropinbetaïns: $C^8H^{15}ON\begin{cases}CH^2-CO\cdot OH\\ Cl.\ AuCl^3+H^2O.\end{cases}$ Dieses Doppelsalz resultiert durch direkte Fällung der wässrigen Lösung obigen Reaktionsproduktes mit Goldchlorid. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser kann dasselbe leicht in schöne gelbe, federförmig gruppierte Blättchen, die bei 223—224° C. schmelzen, übergeführt werden. Dieses Doppelsalz, welches schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser ist, enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches auch bei 100—105° C. nicht abgegeben wird.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Daten:

1. 0,2476 g des exsiccatortrockenen Salzes ergaben 0,1976 g CO^2 und 0,0783 g H^2O.

2. 0,2026 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0,0714 g Au.

3. 0,1546 g enthielten 0,0544 g Au.

Berechnet für		Gefunden		
$C^8H^{15}ON\begin{cases}CH^2-CO\cdot OH\\ Cl,\ AuCl^3+H^2O\end{cases}$		1.	2.	3.
C	21,56	21,77	—	—
H	3,59	3,51	—	—
Au	35,32	—	35,24	35,19.

Platindoppelsalz des Tropinbetaïns: $\left[C^8H^{15}ON\begin{cases}CH^2-CO\cdot OH\\ Cl\end{cases}\right]^2 PtCl^4+2H^2O.$ Platinchlorid ruft in der wässrigen Lösung obigen Reaktionsproduktes keine Fällung hervor. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung resultierten jedoch gelbrote, sternförmig gruppierte, prismatische Krystalle, welche bei 227° C. schmolzen. Dieses Doppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100—105° C. nicht entweichen.

0,2356 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,054 g Pt.

Berechnet für		Gefunden
$\left[C^8H^{15}ON\begin{cases}CH^2-CO\cdot OH\\ Cl\end{cases}\right]^2 PtCl^4+2H^2O$		
Pt	22,73	22,92.

Nach obigen Daten kann es keinem Zweifel unterliegen, dass Tropin und Monochloressigsäure bei 130° C. im Sinne folgender Gleichung in Reaktion treten:

$$C^8H^{15}ON + CH^2Cl-CO \cdot OH = C^8H^{15}ON \begin{matrix} / CH^2-CO \cdot OH \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

Tropin Chloressigsäure Tropinbetaïnchlorid.

Es ist auffallend, dass das Tropinbetaïn in dem Golddoppelsalz 1 Mol., in dem Platindoppelsalz 2 Mol. H^2O enthält, die bei 100 bis 105° C. nicht entweichen, die also fester gebunden sind, als dies gewöhnlich nach Art des Krystallwassers zu sein pflegt.

II. Tropincholin: $C^8H^{15}ON \begin{matrix} / CH^2-CH^2 \cdot OH \\ \backslash OH. \end{matrix}$

Zur Gewinnung des Chlorids obiger Verbindung wurde Tropin mit Aethylenchlorhydrin 3 Stunden lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Das hierbei resultierende sirupartige Reaktionsprodukt wurde alsdann zur Identifizierung in das Gold- und das Platindoppelsalz verwandelt.

Golddoppelsalz des Tropincholins: $C^8H^{15}ON \begin{matrix} / CH^2-CH^2 \cdot OH \\ \backslash Cl. AuCl^3. \end{matrix}$

Goldchlorid scheidet ans der wässrigen Lösung obigen Reaktionsproduktes direkt einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht in lange, bei 216° C. schmelzende Nadeln verwandeln lässt. Bei 100° verliert dieses Salz nicht an Gewicht.

Die Analyse desselben ergab folgende Werte:

1. 0,1881 g des Salzes lieferten 0,1567 g CO^2 u. 0,062 g H^2O.
2. 0,3944 g „ „ „ 0,1480 g Au.
3. 0,2216 g „ „ „ 0,0829 g Au.

Berechnet für $C^8H^{15}ON \begin{matrix} / CH^2-CH^2 \cdot OH \\ \backslash Cl. AuCl^3 \end{matrix}$		Gefunden 1.	2.	3.
C	22,87	22,72	—	—
H	3,81	3,66	—	—
Au	37,48	—	37,52	37,41.

Platindoppelsalz des Tropincholins:

$$\left[C^8H^{15}ON \begin{matrix} / CH^2-CH^2 \cdot OH \\ \backslash Cl \end{matrix}\right]^2 PtCl^4.$$

Dieses Doppelsalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung obigen Reaktionsproduktes in grossen, sternförmig gruppierten, prismatischen Krystallen aus.

Dieselben enthalten kein Krystallwasser; sie schmelzen unter Zersetzung bei 216—217° C.

0,2573 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0643 g Pt.

Berechnet für $\left[C^8H^{15}ON \left\langle {CH^2-CH^2\cdot OH \atop Cl} \right.\right]^2 PtCl^4$		Gefunden
Pt	24,95	24,99.

Die Einwirkung des Aethylenchlorhydrins auf Tropin hat sich somit im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

$$C^8H^{15}ON + CH^2\cdot OH - CH^2\cdot Cl = C^8H^{15}ON \left\langle {CH^2 - CH^2\cdot OH \atop Cl} \right.$$

Tropin Chlorhydrin Tropincholinchlorid.

III. Tropinneurin: $C^8H^{15}ON \left\langle {CH=CH^2 \atop OH.} \right.$

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Chlorids des Tropinneurins diente das Additionsprodukt des Tropins mit Aethylenbromid:

$$C^8H^{15}ON + CH^2Br - CH^2Br = C^8H^{15}ON \left\langle {CH^2 - CH^2Br \atop Br} \right.$$

Tropin Aethylenbromid Tropinaethylenbromid.

Letztere Verbindung liess sich leicht durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd in Tropinneurin verwandeln:

$$C^8H^{15}ON \left\langle {CH^2 - CH^2Br \atop Br} \right. + Ag^2O = 2AgBr + C^8H^{15}ON \left\langle {CH=CH^2 \atop OH} \right.$$

Tropinaethylenbromid Tropinneurin.

Tropinaethylenbromid.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Tropin mit überschüssigem Aethylenbromid 6 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Flasche neben unverändertem Aethylenbromid eine zähe, gelbe Masse. Das Aethylenbromid wurde alsdann verjagt und der Rückstand in absolutem Alkohol heiss gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich weisse, tafelförmige, bisweilen zu Rosetten gruppierte Krystalle in reichlicher Menge aus. Dieselben erwiesen sich als leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, als schwer löslich in absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle wurde bei 205—206° C. ermittelt.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

0,2052 g lieferten nach Carius 0,2337 g AgBr.

Berechnet für $C^8H^{15}ON \langle {CH^2-CH^2Br \atop Br}$		Gefunden
Br	48,63	48,46.

Wird das Additionsprodukt des Trimethylamins mit Aethylenbromid mit Silbernitrat in der Kälte zusammengebracht, so wird nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann[1]), E. Schmidt[2]) u. J. Bode[3]) nur das am Stickstoffatom sitzende Bromatom als Bromsilber abgeschieden, wogegen das in der Seitenkette befindliche Bromatom nicht eliminiert wird. Das Additionsprodukt des Tropins mit Aethylenbromid zeigt das gleiche Verhalten:

1. 0,2031 g Substanz lieferten 0,1153 g AgBr.
2. 0,2080 g „ „ 0,1194 g „

Berechnet für 1 At. Br		Gefunden	
		1.	2.
Br	24,32	24,16	24,42.

Golddoppelsalz. Dasselbe Bromatom, welches in dem Tropin-Aethylenbromid, durch Behandlung mit Silbernitrat in der Kälte, gegen NO^3, ausgetauscht wird, lässt sich durch Digestion mit Chlorsilber durch Chlor ersetzen. Das auf diese Weise gebildete Chlorid liefert mit Goldchlorid einen zitronengelben, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen, krystallinischen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in tafelförmige, stark glänzende, bei 206—207° C. schmelzende Krystalle übergeht. Dieses Doppelsalz enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,2052 g Substanz lieferten 0,1544 g CO^2 u. 0,0562 g H^2O.
2. 0,2344 g „ „ 0,0786 g Au.
3. 0,1725 g „ „ 0,0574 g Au.

Berechnet für $C^8H^{15}ON \langle {CH^2-CH^2Br \atop Cl, AuCl^3}$		Gefunden		
		1.	2.	3.
C	20,42	20,52	—	—
H	3,23	3,07	—	—
Au	33,46	—	33,53	33,28.

Platindoppelsalz. Wird die wässerige Lösung des obigen Chlorids mit Platinchlorid versetzt, so entsteht zunächst keine Ausscheidung. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung resultierten

---

1) Chem. Zentralbl. 1858, 913.
2) Dieses Archiv 1891, 469.
3) Annal. d. Chem. 267, 291.

jedoch gelbrote, feine Nadeln, sowie dickere, säulenförmige Krystalle. Dieselben erwiesen sich als wasserfrei; sie schmolzen unter Zersetzung bei 215° C.

0,3089 g dieses Salzes ergaben 0,0666 g Pt.

Berechnet für $\left[C^8H^{15}ON\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2Br\\Cl\end{matrix}\right.\right]^2 PtCl^4$		Gefunden
Pt	21,48	21,56.

Tropincholin. Die Untersuchungen von E. Schmidt, J. Bode und G. Nothnagel (l. c.) haben gelehrt, dass das Trimethylamin-Aethylenbromid durch längeres Erhitzen mit wässriger Silbernitratlösung im Dampfbade, glatt in Cholin verwandelt wird. Das Gleiche ist auch bei dem Additionsprodukte des Tropins mit dem Aethylenbromid der Fall, jedoch wird das zweite Bromatom hier nur sehr langsam eliminiert. Um aus 0,208 g Tropin-Aethylenbromid das Gesamtbrom durch Silbernitrat zu eliminieren, war ein nahezu 3wöchentliches Erhitzen auf dem Dampfbade erforderlich.

Jene 0,208 g Substanz lieferten, nach vorhergegangener Behandlung mit Silbernitrat in der Kälte, nach 3 Wochen noch 0,1173 g Ag Br.

Berechnet für $C^8H^{15}ON\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2Br\\Br\end{matrix}\right.$		Gefunden
Br	23,99	24,32.

Zur weiteren Charakterisierung des unter obigen Bedingungen entstandenen Reaktionsproduktes, wurde letzteres, nach Entfernung des überschüssigen Silbernitrats, in das Golddoppelsalz verwandelt. Auf Zusatz von Goldchloridlösung resultierte zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit leicht wieder löste. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich schön goldgelbe, bei 216° C. schmelzende Nadeln aus, die in ihren Eigenschaften durchaus mit Tropincholin-Goldchlorid übereinstimmten.

0,2493 g dieses, zuvor bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0933 g Au.

Berechnet für $C^8H^{15}ON\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\cdot OH\\Cl, Au Cl^3\end{matrix}\right.$		Gefunden
Au	37,48	37,42.

Nach diesen Beobachtungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Silbernitrat auf Tropin-Aethylenbromid in der Wärme im Sinne folgender Gleichung einwirkt:

$$C^8H^{15}ON \langle {CH^2-CH^2Br \atop Br} + 2AgNO^3 + H^2O = 2AgBr + HNO^3 +$$

Tropin-Aethylenbromid.

$$C^8H^{15}ON \langle {CH^2-CH^2 \cdot OH \atop NO^3}$$

Tropincholinnitrat.

Tropinneurin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine wässerige Lösung des Tropin-Aethylenbromids mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd etwa eine Stunde lang gelinde erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Bromsilbers und Silberoxyds resultierte eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche wenig Neigung zur Krystallisation zeigte. Es wurde daher zunächst nur das Gold- und Platindoppelsalz, das Bromid und dessen Bromadditionsprodukt einer Untersuchung unterzogen.

Golddoppelsalz des Tropinneurins: $C^8H^{15}ON \langle {CH=CH^2 \atop Cl.AuCl^3}$. Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wurde zunächst obiges Reaktionsprodukt durch Zusatz von Salzsäure von einer geringen Menge gelösten Silberoxyds befreit und alsdann mit Goldchloridlösung versetzt. Hierdurch schied sich ein reichlicher, gelber Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in feine, federbartartig oder baumartig verzweigte Nadeln verwandelte. Dieselben erwiesen sich als krystallwasserfrei. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 223° C.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Daten:

1. 0,260 g Substanz lieferten 0,2244 g CO^2 u. 0,0802 g H^2O.
2. 0,1626 g „ „ 0,0629 g Au.
3. 0,2339 g „ „ 0,0907 g Au.

Berechnet für $C^8H^{15}ON \langle {CH=CH^2 \atop Cl, AuCl^3}$		Gefunden 1.	2.	3.
C	23,69	23,54	—	—
H	3,55	3,43	—	—
Au	38,81	—	38,68	38,78.

Platindoppelsalz des Tropinneurins: $\left[C^8H^{15}ON \langle {CH=CH^2 \atop Cl}\right]^2 PtCl^4$. Dieses Doppelsalz schied sich nicht direkt auf Zusatz von Platinchlorid aus. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung resultierten jedoch rotgelbe, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche unter Schwärzung bei 214° C. schmolzen.

0,2866 g dieses Salzes lieferten 0,0749 g Pt.

Berechnet für		Gefunden
$\left[C^8H^{15}ON \left\langle {CH=CH^2 \atop Cl} \right. \right]^2 PtCl^4$		
Pt	26,16	26,13.

Tropinneurinbromid: $C^8H^{15}ON \left\langle {CH=CH^2 \atop Br.} \right.$ Diese durch Neutralisation des Tropinneurin mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Verbindung ist ihrer leichten Löslichkeit wegen nur schwierig aus wässriger Lösung in Krystallen zu erhalten. Sie resultiert dagegen in farblosen Nadeln, wenn man die Lösung in absolutem Alkohol mit Aether überschichtet. Die im Exsiccator getrocknete Verbindung färbte sich bei 215° C. schwarz, ohne dabei zu schmelzen.

0,2064 g Substanz lieferten 0,1558 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C^8H^{15}ON \left\langle {CH=CH^2 \atop Br} \right.$		
Br	32,26	32,12.

Tropinneurintribromid: $C^8H^{15}ON \left\langle {CHBr-CH^2Br \atop Br.} \right.$ Das Tropinneurinbromid vermag in alkoholischer Lösung, ebenso wie das Neurin, zwei Atome Brom, unter Aufhebung der in der Seitenkette befindlichen doppelten Bindung zu addieren. Dieses Additionsprodukt ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Durch Ueberschichtung seiner Lösung in absolutem Alkohol mit Aether resultierte dasselbe jedoch in farblosen Nadeln, die bei 240° C. noch nicht schmolzen, aber vollständig zersetzt wurden.

0,165 g der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten bei der Behandlung mit Silbernitrat in der Kälte 0,0753 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C^8H^{15}ON \left\langle {CHBr-CH^2Br \atop Br} \right.$		
Br	19,61	19,42.

Unter diesen Bedingungen war somit nur das an Stickstoff gebundene Bromatom als Bromsilber eliminiert worden.

Golddoppelsalz. Aus dem Filtrat obiger Brombestimmung schied Goldchlorid, nach vorherigem Entfernen des Silberüberschusses, einen gelben Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser kleine, bei 214—215° C. schmelzende Nadeln lieferte.

0,1833 g dieses Doppelsalzes lieferten 0,0539 g Au.

Berechnet für		Gefunden
$C^8H^{15}ON\begin{cases} CHBr-CH^2Br \\ Cl, AuCl^3 \end{cases}$		
Au	29,49	29,41.

Das Verhalten des Tropinneurintribromids entspricht somit in jeder Beziehung dem des Neurintribromids, welches seiner Zeit von J. Bode[1]) dargestellt und weiter untersucht wurde.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Salze der phosphorigen Säure.

Von Dr. B. Grützner.

(Eingegangen den 29. XII. 1897.)

Von den Salzen der phosphorigen Säure ist die Baryum- und die Blei-Verbindung bereits von Berzelius dargestellt worden. Eine Reihe anderer Salze beschreibt H. Rose[2]) in seiner Arbeit „über die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff und den Metallen." Nicht alle sind jedoch von ihm analysiert worden. So findet sich bei der Verbindung des Antimons mit phosphoriger Säure nur die Angabe, dass die mit Ammoniak versetzte Chlorphosphorlösung mit einer Auflösung von Brechweinstein keinen Niederschlag giebt, wohl aber, wenn Salzsäure zugesetzt wird, die im Ueberschuss den Niederschlag wieder löst. Beim Glühen der getrockneten Verbindung erhielt Rose Wasserstoffgas, das frei von Phosphor war. In dem Schlusswort sagt Rose, dass die Zusammensetzung der Gasarten, die sich beim Erhitzen der neutralen phosphorigsauren Salze entwickeln, abhängt von den Wasserstoffatomen, die bei der Verwandlung zersetzt werden. Die meisten von ihm Untersuchten entwickelten Wasserstoff, wobei das neutrale phosphorigsaure Salz in ein neutrales phosphorsaures verwandelt wird. Die von Rose dargestellte Verbindung der phosphorigen Säure mit Antimon wäre demnach das neutrale Salz gewesen.

---

1) Annal. d. Chem. 267, 278.

2) Pogg. Ann. IX, pag. 23 u. f.

Auch über die Verbindung der phosphorigen Säure mit Wismut findet sich kaum mehr wie die Angaben über die Darstellung vor. Wismutoxyd aus salpetersaurer Wismutoxydauflösung durch kohlensaures Ammon niedergeschlagen, wurde in Salzsäure gelöst und zu der Lösung so lange Ammoniak hinzugesetzt, bis eine sehr schwache Trübung entstand, worauf eine konzentrierte mit Ammoniak gesättigte Auflösung des flüssigen Chlorphosphors hinzugesetzt wurde. Es entstand ein starker weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen in einer Retorte erhitzt, Wasserstoff entwickelte.

Da ich in der Litteratur keine weiteren Angaben über die erwähnten beiden Salze fand, schien es mir nicht uninteressant, dieselben etwas näher zu studieren. Während Rose durch wechselseitige Umsetzung der Metallsalze mit phosphorigsaurem Ammon die Salze darstellte, wählte ich einen anderen Weg. Ich liess eine wässerige Lösung reiner phosphoriger Säure auf Antimonoxyd, bezw. Wismuthydroxyd einwirken, in der Erwartung, hierdurch eher als durch Fällung zu krystallisierten Verbindungen zu gelangen. In dieser Annahme wurde ich nicht getäuscht, denn es gelang mir in beiden Fällen krystallisierte, einheitliche Verbindungen darzustellen.

Einwirkung von phosphoriger Säure auf Antimonoxyd.

Zu fein pulverisiertem mit Wasser angeschlemmtem Antimonoxyd wurde eine wässerige Lösung reiner krystallisierter phosphoriger Säure gesetzt und zwar waren die Mengen derartig bemessen, dass auf 2 Mol. Sb_2O_3 etwas mehr wie 3 Mol. H_3PO_3 kamen, letztere also im Ueberschuss vorhanden war. Schon nach wenigen Augenblicken zeigte sich eine deutlich wahrnehmbare Einwirkung der Säure. Das am Boden befindliche Antimonoxyd wurde voluminös und erfüllte bei Anwendung von wenig Wasser bald den Inhalt des Gefässes mit einem Krystallbrei.

Zur Vollendung der Reaktion wurde nach genügender Verdünnung mit Wasser unter kräftigem Durchschütteln noch erwärmt, darauf zunächst durch Dekantieren, dann auf dem Saugetrichter mit Wasser bis zur schwach sauren Reaktion des Filtrates ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Im Waschwasser war neben phosphoriger Säure viel Antimon gelöst. Das getrocknete Pulver war rein weiss, leicht und locker und zeigte unter dem Mikroskop ein einheitliches Bild von dünnen, feinen Nadeln. Die in salzsäurehaltigem Wasser leicht erfolgende Lösung reduzierte beim Erhitzen Sublimat unter Abscheidung von Kalomel. Für sich erhitzt, entwickelte das trockene Pulver Wasserstoff, der Silberlösung nicht trübte, also frei von Phosphor war.

Bei Wiederholung der Darstellung zeigte es sich, dass nicht jedes Antimonoxyd gleich reaktionsfähig ist. Weit schwerer als ein amorphes Antimonoxyd wird ein mikrokrystallinisches Oxyd von der phosphorigen Säure angegriffen. Das Reaktionsprodukt enthält wohl chemisch gebundene phosphorige Säure, aber es entbehrt des einheitlichen Charakters und ist in Salzsäure erst beim Erhitzen löslich.

Analyse: Die exsiccatortrockene Substanz verlor durch Erhitzen bei 105° im Luftbade 0,15 % an Gewicht. Krystallwasser war demnach nicht vorhanden. Zur Bestimmung der phosphorigen Säure wurde die Verbindung in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid erhitzt und das abgeschiedene Kalomel nach der Gleichung $H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl + Hg_2Cl_2$ auf phosphorige Säure umgerechnet. Das Antimon wurde als Antimontrisulfid gewogen. Zur Analyse wurde die bei 105° getrocknete Substanz benützt.

0,5538 g	Substanz gaben	1,1404 g Hg_2Cl_2	= 0,19854 g H_3PO_3	= 35,85 % H_3PO_3
0,3770 g	„ „	0,7764 g Hg_2Cl_2	= 0,13517 g H_3PO_3	= 35,85 % H_3PO_3
0,3136 g	„ „	0,2453 g Sb_2S_3	= 0,21017 g Sb_2O_3	= 67,01 % Sb_2O_3
0,3560 g	„ „	0,2801 g Sb_2S_3	= 0,2400 g Sb_2O_3	= 67,41 % Sb_2O_3.

Gefunden i. M.: 35,85 % H_3PO_3
67,21 % Sb_2O_3.

Ein Salz von der Zusammensetzung $Sb_2(HPO_3)_3$ enthält 60.00 % Sb_2O_3 und 50.00 % H_3PO_3. Zahlen, die mit den gefundenen keineswegs übereinstimmen. Durch Division mit den Molekulargewichten in die Prozentzahlen ergeben sich als einfachstes Verhältnis von H_3PO_3 zu Sb_2O_3 die Zahlen 0,437 : 0,233 oder 2 : 1, das heisst in 1 Mol. H_3PO_3 ist nur ein Atom Antimon eingetreten, was nur möglich ist, wenn es als einwertige Antimonylgruppe Wasserstoff ausgetauscht hat, analog dem Vorkommen des Antimons im Brechweinstein. Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen.

$$\begin{matrix} & \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>HPO \\ \begin{matrix}SbO\\SbO\end{matrix}O\;+ & \\ & \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>HPO\end{matrix} = H_2O + 2\,\begin{matrix}HO\\SbO\cdot O\end{matrix}>HPO.$$

Gefunden:	Berechnet auf $SbO\cdot H_2PO_3$:
35,85 % H_3PO_3	37,78 % H_3PO_3
67,21 % Sb_2O_3	66,37 % Sb_2O_3.

Wenn auch die gefundenen Werte von den berechneten um 1 bezw. 2 % differieren, so dürfte das untersuchte Salz doch als ein saures Antimonylphosphit anzusprechen sein. Wie aus weiteren Versuchen erhellte, tritt durch zu starkes Erwärmen bei der Darstellung bereits Abspaltung von phosphoriger Säure ein. So enthielt ein Präparat, bei dessen Darstellung die wässerige Lösung der phosphorigen Säure mit dem Antimonoxyd bis zum Kochen erhitzt wurde und das zur Ver-

meidung etwaiger Zersetzung mit Alkohol statt mit Wasser ausgewaschen war, nur 27.20 % H_3PO_3 und 77,23 % Sb_2O_3. Wendet man gar keine Erwärmung an, so entziehen sich kleine Partikelchen Antimonoxyd, eingeschlossen von Antimonylphosphit, der weiteren Einwirkung der phosphorigen Säure, wie das ein mikroskopisches Bild deutlich erkennen liess. Ein solches, gleichfalls mit Alkohol gewaschenes Präparat enthielt 32.27 % H_3PO_3 und 73.7 % Sb_2O_3. Es erscheint daher schwierig, durch Innehaltung der geeigneten Temperatur eine vollständige Umsetzung herbeizuführen, ohne dass bereits wieder Abspaltung von Säure stattfindet.

Ein Versuch durch Einwirkung von saurem phosphorigsaurem Kalium — aus berechneten Mengen Säure und Aetzkali dargestellt — auf Antimonoxyd zu einem Antimonylkaliumphosphit zu gelangen, verlief negativ. Das ausgewaschene Pulver enthielt keine phosphorige Säure.

Einwirkung der phosphorigen Säure auf Wismuthydroxyd.

Setzt man zu Wismuthydroxyd, das mit Wasser angeschlemmt ist, phosphorige Säure in mässigem Ueberschuss, so treten dieselben Erscheinungen zu Tage, wie sie bei der Antimon-Verbindung beschrieben wurden. Das Waschwasser enthielt wohl phosphorige Säure, jedoch konnte Wismut durch Ammoniak und Schwefelammonium kaum in Spuren nachgewiesen werden. Die entstandene Wismut-Verbindung ist demnach in Wasser so gut wie unlöslich. Das lufttrockene Pulver war rein weiss und zeigte unter dem Mikroskop ein einheitliches Bild von feinen Nadeln.

Analyse: Die Bestimmung der phosphorigen Säure wurde wieder durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung vorgenommen, während das Wismut nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und erfolgter Lösung in Salpetersäure durch kohlensaures Ammon gefällt und als Wismutoxyd gewogen wurde.

Bei 105° im Luftbade getrocknet, verlor die Verbindung 7.26 % Wasser. Bei höherer Temperatur trat unter Graufärbung der Substanz Zersetzung ein.

0,4192 g lufttrockene Substanz gaben 0,2728 g Bi_2O_3 = 65,07 % Bi_2O_3.
,5743 g gaben 1,1296 g Hg_2Cl_2 = 0,19666 g H_3PO_3 = 34,24 % H_3PO_3.

Gefunden:	Berechnet auf $Bi_2(HPO_3)_3 + 3H_2O$:
65,07 % Bi_2O_3	65,54 % Bi_2O_3
34,24 % H_3PO_3	34,64 % H_3PO_3
7,26 % H_2O	7,56 % H_2O.

Die analysierte Substanz war demnach ein mit 3 Mol. Wasser krystallisierendes neutrales Wismutphosphit.

Weitere Versuche durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Metallhydroxyde anderer dreiwertiger Elemente zu konstanten Verbindungen zu gelangen, gaben kein befriedigendes Resultat, da entweder die Reaktionsprodukte durch Wasser leicht zersetzbar waren oder ihre grosse Löslichkeit in Wasser eine Reindarstellung unmöglich machte.

Einwirkung von phosphoriger Säure auf Eisenhydroxyd.

Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich in phosphoriger Säure mit weingelber Farbe auf. Aus dieser Lösung wird durch Kalilauge kein Eisen gefällt. Ammoniak und Schwefelammonium geben nur Grünfärbung, erst durch Kochen wird Schwefeleisen ausgeschieden. Vermutlich ist das Eisen als Ferryl (FeO) in die phosphorige Säure eingetreten und wird dann ebensowenig wie im Eisenweinstein durch die gewöhnlichen Fällungsmittel abgeschieden. Eine selbst sehr konzentrierte Lösung des Eisenhydroxyds in phosphoriger Säure gab nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank keine Abscheidung. Mit Wasser verdünnt blieb die Flüssigkeit klar, gab aber beim Erhitzen einen weissen, amorphen, flockigen Niederschlag, der ausgewaschen und lufttrocken einen Stich ins Gelbe hatte. Durch Trocknen bei 105° im Luftbade verlor der Körper 18.14 bezw. 18.20 % an Gewicht. Der Trockenrückstand war gelb gefärbt und hygroskopisch. Durch Stehenlassen an der Luft nahm das Gewicht wieder zu, während die Farbe gleichzeitig heller wurde. Das Präparat war frei von Eisenoxydulgehalt.

Analyse. 0.2169 g der lufttrockenen Eisenverbindung wurden in Salzsäure und Wasser gelöst, mit Chlorwasser die phosphorige Säure oxydiert und nach dem vollständigen Vertreiben des Chlors das Eisen jodometrisch bestimmt. Zum Titrieren des ausgeschiedenen Jods wurden verbraucht 9.6 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung, gleich 35,40 % Fe_2O_3.

0.3390 g bedurften 15.0 ccm der Thiosulfatlösung = 35.39 % Fe_2O_3.

Bei Bestimmung der phosphorigen Säure musste die salzsaure Lösung mit Quecksilberchlorid andauernd gekocht werden, da sonst das abgeschiedene Kalomel trotz Auswaschens mit warmem salzsäurehaltigem Wasser stets eisenhaltig war. Anscheinend wird die Eisenverbindung durch Salzsäure schwer zersetzt.

0,1419 g Substanz gaben 0,3946 g Hg_2Cl_2 = 0,06870 g H_3PO_3 = 48,41 % H_3PO_3. Gefunden in lufttrockener Substanz: 35.40 % Fe_2O_3 48,41 % H_3PO_3.

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich als einfachstes molekulares Verhältnis: 1 Mol. Eisenoxyd zu 2,66 Mol. phosphorige Säure, während in dem neutralen Eisenphosphit $Fe_2(HPO_3)_3$ das Verhältnis wie 1 : 3 ist. Das nach obiger Darstellungsweise erhaltene Eisensalz war demnach nicht eine Verbindung von der Zusammensetzung $Fe_2(HPO_3)_3$, sondern es war durch teilweise Abspaltung von Säure bereits ein basisches Salz entstanden.

Einwirkung von phosphoriger Säure auf Aluminiumhydroxyd.

Die Angaben von Rose[1]) über eine Verbindung von phosphoriger Säure mit Thonerde beschränken sich auf die Notiz, dass durch Fällung von Alaunlösung mit Chlorphosphor und Ammoniak ein weisser Niederschlag entsteht, dessen Menge durch Aufkochen vermehrt wird und dass durch Glühen desselben Phosphorwasserstoff entweicht. Etwas weiteres konnte ich in der Litteratur nicht finden.

Als möglichst reaktionsfähige Thonerde benutzte ich für meine Versuche kolloïdale Thonerde. Wird diese mit Wasser zu einem gleichmässigen, dünnen Brei verrieben und phosphorige Säure hinzugesetzt, so wird die Thonerde voluminös und setzt sich als flockiger, amorpher Niederschlag ab. In grösseren Mengen phosphoriger Säure ist Thonerde fast ganz löslich und wird auch durch Verdünnen mit Wasser nicht abgeschieden. Wohl aber entsteht durch Aufkochen ein beträchtlicher Niederschlag, dessen Menge sich indess nach dem Abkühlen merklich verringerte, durch erneutes Aufkochen aber wieder in der alten Quantität erschien. Der Niederschlag wurde von der noch ganz heissen Lösung möglichst rasch durch Absaugen befreit und bis zur schwach sauren Reaktion des Filtrates ausgewaschen. Das lufttrockene Pulver war rein weiss, sehr locker und gab für sich erhitzt Phosphorwasserstoffgas. Bei 105° im Luftbade getrocknet verlor es 16,18 und bei 150° 20,59 bezw. 20,60 % an Gewicht.

0,2660 g Substanz (lufttrocken) gaben 0,6376 g $Hg_2Cl_2 = 0,1110$ g $H_3PO_3 = 41,72$ % H_3PO_3 oder berechnet auf Substanz bei 150° getrocknet 52,52 % H_3PO_3. 0,2635 g gaben 0,6332 g $Hg_2Cl_2 = 0,11023$ g $Hg_2Cl_2 = 41,83$ % H_3PO_3 bezw. 52,79 % H_3PO_3.

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die analysierte Substanz nicht ein neutrales Aluminiumphosphit ($Al_2[HPO_3]_3$), welches 83,67 % H_3PO_3 enthält, war. Mit Sicherheit lässt sich nicht auf eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung schliessen. Möglicher-

1) Pogg. Ann. IX, pag. 23 u. f.

weise lag ein basisches Salz vor, das in seiner Zusammensetzung der Verbindung $Al_2(HPO_3)_3 \cdot Al_2(OH)_6$ mit 54,06 % phosphoriger Säure nahe kommt.

Von der Darstellung einer Verbindung der phosphorigen Säure mit Chrom, Kobalt und Nickel durch Einwirkung der Säure auf die entsprechenden Hydroxyde musste abgesehen werden, da diese sich mit grosser Leichtigkeit in phosphoriger Säure lösen und solche selbst ganz konzentrierte Lösungen weder beim ruhigen Stehen und allmählichen Abdunsten noch in Kältemischungen Abscheidungen geben, noch in verdünnter Lösung durch Erhitzen zur Ausfällung gebracht werden können.

Verbindungen der phosphorigen Säure mit Blei, Zink und Kadmium sind ihrer Zusammensetzung nach bekannt.

Breslau, im Dezember 1897.

Zur Rhodinolfrage.[1])

Von Th. Poleck.

(Eingegangen den 10. I. 1898.)

Die neueste Arbeit von Prof. H. Erdmann, E. Erdmann und Huth über die Bestandteile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele[2]), welche den Alkohol des Rosenöls mit dem von Eckart und mir vorgeschlagenen Namen Rhodinol bezeichnet, und der gegen diese Benennung von anderer Seite erhobene Widerspruch zwingt mich, auf die erste Untersuchung des Rosenöls zurückzugreifen; sie wurde im Jahre 1890 in dem unter meiner Leitung stehenden pharmazeutischen Institut der Universität von Ulrich Eckart ausgeführt[3]). Gleichzeitig mit Eckart hatte Semmler, gegenwärtig Professor in Greifswald, die Untersuchung des indischen Geraniumöls von Andropogon Schoenanthus L., einer Graminee, in meinem Laboratorium in Angriff genommen[4]), sodass diese beide Arbeiten neben einander ihren Fortgang nahmen.

---

[1]) Diese Abhandlung ist auf Wunsch des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Th. Poleck auch in dem Archiv der Pharmazie zum Abdruck gelangt, da nur letztere Zeitschrift (B. 229) die betreffende Arbeit von U. Eckart vollständig enthält. Red.

[2]) Journal für praktische Chemie [2] **56**, 1897.

[3]) Doktor-Dissertation und im Archiv der Pharmazie **229**, 1891, sowie im Auszuge in den Ber. **24**, 1891. Eine vorläufige Mitteilung der hauptsächlichsten Resultate erschien bereits in den Ber. **23**, 3554, 1890.

[4]) Ber. **23**, 1098, 1890.

Die chemische Natur des Rosenöls war völlig unbekannt, keine darauf bezügliche Arbeit vorhanden, als Eckart seine Untersuchung begann, die dadurch noch ein besonderes Interesse gewann, als inzwischen von der Fabrik Schimmel & Co. in Leipzig aus deutschen Rosen destilliertes Oel in den Handel gebracht worden war. Wir verdankten der Liebenswürdigkeit ihres Chefs Herrn Fritzsche das deutsche und türkische Rosenöl für diese Untersuchung und damit die Gewähr ihrer Reinheit.

In seiner umfangreichen Arbeit stellte Eckart zunächst das gleiche chemische und physikalische Verhalten des deutschen und türkischen Rosenöls fest, dann die Thatsache, dass der flüssige Anteil desselben als Hauptbestandteil einen ungesättigten primären Alkohol enthalte, den er mit meiner Zustimmung Rhodinol nannte. Die Darstellung seines Aldehyds und der entsprechenden Säure, sowie einer grossen Anzahl seiner Derivate, wie jene des Natriums, der Halogene, des Aethers, des Acetats und Benzoats, die Bestimmung der Dampfdichte und die Addition von 4 Atomen Brom stellten seine Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, sowie seine chemische Natur ausser Zweifel. Durch die Bestimmung der Molekularrefraktion des Alkohols und seines Aldehyds wurde zweifellos bewiesen, dass hier Körper mit zwei Aethylenverbindungen vorlagen, sowie die Ueberführung des Rhodinols in Dipenten seine Beziehung zum Benzol klarlegte. Unmittelbar vorher hatte Semmler (a. a. O.) den gleichen Beweis für den Alkohol des indischen Geraniumöls geführt, aber daraus zugleich den wichtigen Schluss gezogen, dass bei Körpern von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylenverbindungen eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome nicht möglich sei, diese vielmehr den Methanderivaten entsprechend nur eine kettenförmige Anordnung sein könne. So wurde Semmler der Entdecker der ersten derartigen Verbindung in der Natur der olefinischen Kampferarten, und Eckart lieferte in dem Rhodinol den zweiten derartigen Alkohol.

Ich darf wohl bei dieser Gelegenheit meiner Befriedigung Ausdruck geben, dass diese bahnbrechende Entdeckung von Semmler, die ein ganz neues Gebiet chemischer Verbindungen erschloss und maſsgebend für alle weiteren derartigen Untersuchungen wurde, in meinem Laboratorium gemacht wurde, Dank der seit Jahren hier eingebürgerten Verwertung der Molekularrefraktion bei der Untersuchung ätherischer Oele, die schon 1884 bei dem Safrol befriedigende Resultate gegeben hatte.[1])

Eckart beobachtete eine, wenn auch nicht bedeutende, optische Aktivität des Rhodinols, -2.7^0. Dieser Umstand, sowie der etwas

---

[1]) Ber. 17, 1942 (1884).

abweichende Siedepunkt, der nach der, wie sich später herausstellte, nicht zuverlässigen Methode von Siwoloboff bestimmt worden war, machte die Identität mit dem inzwischen von Semmler weiter untersuchten Geraniol, mit dem es sonst in seinem ganzen chemischen Verhalten übereinstimmte, zweifelhaft. Eckart hielt das Rhodinol für eine isomere Verbindung und brachte daher das asymmetrische Kohlenstoffatom in der Molekularformel zum Ausdruck.

Bertram und Gildemeister wiesen im Jahre 1894[1]) durch die Darstellung der von Jacobsen[2]) entdeckten Verbindung des Rhodinols mit Chlorcalcium nach, dass das daraus abgeschiedene Rhodinol optisch inaktiv sei, die von Eckart beobachtete Aktivität daher einem Begleiter des Rhodinols angehöre, dessen geringe Menge keine weitere Untersuchung gestattete. Im übrigen bestätigten sie alle Resultate der Eckart'schen Arbeit, schlugen aber vor, den Hauptbestandteil des Rosenöls nicht mehr Rhodinol, sondern Geraniol zu nennen.

Da inzwischen von Tiemann und Semmler die Identität des Aldehyds des Rhodinols mit dem Aldehyd des Geraniols, dem Citral, nachgewiesen war, so musste die Identität des aus den Gramineen und Pelargoniumarten dargestellten Alkohols zugegeben werden. Ich unterliess es damals, für den Namen Rhodinol einzutreten, weil mir kein neues thatsächliches Material zu Gebote stand.

Inzwischen hat nun Prof. Erdmann in Halle die Untersuchung des Rosenöls und insbesondere jene seines Hauptbestandteils, des Rhodinols, wieder aufgenommen[3]); er hat nicht bloss die von Eckart und mir erhaltenen Resultate der Untersuchung des Rhodinols in ihrem ganzen Umfange bestätigt, sondern er hat noch eine Anzahl neuer Derivate dargestellt, die für die Reindarstellung des Rhodinols, sowie seines Nachweises in anderen ätherischen Oelen und seiner Trennung von verwandten Alkoholen von Bedeutung sind. Durch die Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans und der Rhodinolphtalsäure und ihre analytische Verwertung hat die chemische Untersuchung und Charakterisierung des Rhodinols eine Abrundung erfahren, wie dies kaum bei einem anderen der mit ihm konkurrierenden Alkohole der Fall ist. Das Rhodinol ist daher zweifellos eine wohl charakterisierte chemische Verbindung, deren Benennung ihrem Vorkommen voll und ganz entspricht, wie dies Erdmann mit grosser Wärme in überzeugender Weise nachweist.

---

1) Journal f. prakt. Chemie [2] **49**, 1894.

2) Ann. Chem. **157**, 234.

3) Journal f. prakt. Chemie [2] **53**, 1896 und **56**, 1897.

Es liegt daher gar keine Veranlassung und noch weniger eine Berechtigung Dritter vor, den von Eckart und mir gewählten Namen „Rhodinol“ für den Hauptbestandteil des Rosenöls durch „Geraniol“ zu ersetzen.

Die Geraniumöle des Handels stammen von den verschiedensten Pflanzen, das von Jacobsen und Semmler untersuchte indische Grasöl sicher nicht von einer Geraniacee, sondern von einer Graminee, und als Monnet[1]) mit Barbier zuerst aus einer Geraniacee, Pelargonium odoratissimum, denselben Alkohol darstellte, war das Rhodinol bereits benannt. Die beiden Forscher erkannten sofort diesen Namen an. Wenn nun auch die Identität von Geraniol und Rhodinol feststeht, so ist doch nur mafsgebend, dass sowohl der Hauptbestandteil des Rosenöls, als auch der Hauptbestandteil des echten Geraniumöls bei seiner ersten Reindarstellung und Untersuchung den Namen Rhodinol erhalten hat[2]).

Es macht bei dieser Sachlage einen eigentümlichen Eindruck, wenn man jetzt durch den Namen dieser minderwertigen Handelsöle, die bis jetzt nur als Ersatz und zur Verfälschung des Rosenöls gedient haben, zum Teil garnicht von Geraniaceen abstammen, den vollberechtigten Namen Rhodinol verdrängen will, während es jetzt den Thatsachen entsprechend doch nur heissen kann, in den Geraniumölen verschiedenster Abkunft ist auch der Bestandteil des Rosenöls, das Rhodinol, enthalten. Für diese Oele und die daraus dargestellten Handelsprodukte kann ja der Name Geraniol beibehalten werden.

Weit schwerer aber fällt ins Gewicht, dass das ganze Verhalten und die chemische Natur dieses Alkohols von uns zuerst am Rhodinol des Rosenöls klar gelegt worden ist, und dass es, nach wissenschaftlichem Brauch, unser unzweifelhaftes Recht war, die von uns entdeckten Körper zu benennen. Wir halten daher jetzt, da alle späteren Untersuchungen die Resultate der unserigen bestätigt haben, den Namen Rhodinol aufrecht, als die zweckmässigste und seiner Abkunft entsprechende Benennung.

---

[1]) Comt. rend. **117**, 1092, 1893.

[2]) Unter solchen Umständen besteht doch für Barbier geradezu die Pflicht, den einmal für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ gewählten Namen auch in seinen weiteren, nicht mehr unter der Leitung von Monnet angestellten Untersuchungen beizubehalten. Jedenfalls hat Barbier nicht das Recht, den Namen Rhodinol jetzt plötzlich für Körper von anderer Zusammensetzung zu gebrauchen; derartigen Versuchen muss auf das Nachdrücklichste entgegen getreten werden, denn es bedarf keiner weiteren Ausführung, was für eine heillose Namensverwirrung daraus entstehen würde, wenn sich in Zukunft auch andere Forscher derartige Inkonsequenzen erlauben wollten.

Wenn nun aber Tiemann und R. Schmidt in ihrer Abhandlung „Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe"[1]) dem l-Citronellon den Namen Rhodinol geben, so muss ich dagegen energischen Einspruch erheben. Wir haben den Hauptbestandteil des Rosenöls Rhodinol genannt und seine Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ festgestellt. Es darf daher dieser Name keiner anderen Verbindung, in keinem Falle aber einer solchen beigelegt werden, die in der Molekel zwei Atome Wasserstoff mehr enthält. Tiemann und R. Schmidt sind sich der Tragweite dieses Namenswechsels nicht bewusst gewesen; sie würden es sonst wohl unterlassen haben, dem Hauptbestandteil des Rosenöls den Namen Rhodinol zu nehmen, um ihn auf den nur in geringer Menge darin enthaltenen Alkohol von anderer Zusammensetzung zu übertragen.

Ich darf wohl hoffen, dass diese Bemerkungen genügen werden, um die Rechte der ersten Bearbeiter des Rosenöls zu wahren.

Breslau, pharmazeutisches Institut der Universität, im Dezember 1897.

---

1) Ber. **29**, 923, 1896.

Verzeichnis

über Band 235 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1897).

I. Autorenverzeichnis.

B.

Beckurts, H. u. Troeger, J., Ueber das ätherische Oel der Angosturarinde 518, 634.
Beitter, A., Ueber digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen der Chinarinde 137.
Berend, L., Ueber das Lupinin und Lupinidin der gelben Lupine 262.
Bertram, J. u. Walbaum, H., Ueber Basilicumöl 176.
Biermann, M., Beiträge zur Kenntnis der Entwickelungsgeschichte der Früchte von Citrus vulgaris und anderer Citrusarten 19.
Boehm, R., Ueber Curare und Curarealkaloide 660.
Braun, R., Beiträge zur Kenntnis des Liebstocköls 1.

D.

Davis, L. S., Die Lupanine der weissen Lupine 199.
Derselbe. Das Lupanin der blauen Lupine 218.
Derselbe. Beiträge zur Kenntnis des Rechts-Lupanins 229.

E.

Evers, E., s. Troeger, J. und Evers, E. 644.

G.

Gadamer, J., Ueber die Bestandteile des schwarzen und des weissen Senfsamens 44.
Derselbe. Ueber die Sinapinsäure 570.
Derselbe. Ueber den Ursprung des Allylsenföles aus der Wurzel von Cochlearia Armoracia 577.
Geiger, H., Beiträge zur Kenntnis der Jaborandiblätter 503.
Gerhard, K., Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine 342.
Derselbe. Ueber die Alkaloide der perennierenden Lupine 355.
Gildemeister, E. u. Stephan, K., Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Oele, VI. 582.
Gorter, K., Ueber die Bestandteile der Wurzel von Baptisia tinctoria 301, 494.
Grützner, B., Ueber die quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure 241.
Derselbe. Salze der phosphorigen Säure 693.

H.

Hesse, O., Zur Prüfung des Chinins 114.

J.

Jahns, E., Ueber die Anwendung des Kalium-Wismutjodids zur Darstellung organischer Basen 151.

K.

Kiliani, H., Zur Digitalisfrage 425.
Kubli, M., Beitrag zur Prüfung des Chinins 619.

L.

Lammers, J., Beiträge zur Kenntnis des Cytisins 374.
van Ledden-Hulsebosch. Die mikroskopische Untersuchung der Exkremente 429.

Lehmann, E., Pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über die Periploca graeca 157.
Lewin, L., Ueber spektroskopische Blutuntersuchung 245.

M.

Meyer, H., Chemische Notizen über Rizinusöl 184.

N.

Nottberg, P., Experimental-Untersuchungen über die Bildung der Harzgallen und verwandter Gebilde bei unseren Abietineen 256.

P.

Polásek, J., Ueber Asa foetida 125.
Poleck, Th., Zur Rhodinolfrage 699.
Pommerehne, H., Ueber die Einwirkung des galvanischen Stromes auf einige Alkaloide 364.
Derselbe. Oxydation des Aethyltheobromins mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure 490.

R.

van Rijn, J. J. L., Ueber das Carpaïn 332.
Rumpel, H., Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Strychnin 398.

S.

Sander, G., Beiträge zur Kenntnis der Strychnosdrogen 133.
Santesson, C. G., Notiz über „Douradinha" oder Folia Palicoureae rigidae H. B. K. 143.
Schacht, W., Ueber Aethylenthioharnstoff und Trimethylenthioharnstoff 441.
Schaer, Ed., Neue Ergebnisse über die Verbreitung der Alkaloide in der Cinchonapflanze 647.
Schimmel & Co. Mitteilungen aus dem Laboratorium 176, 582.
Schmidt, E., Ueber die Alkaloide der Lupinensamen 192.
Derselbe. Notiz über einige Schwefelharnstoffe 435.
Derselbe. Ueber das Salicin und seine Derivate 536, s. a. Gadamer, J., 44, 570, 577, Berend, L., 262, Gerhard, K., 332, 342, Pommerehne, H., 364, Lammers, J., 374, Rumpel, H., 398, v. d. Slooten, W., 469, van Waveren, Th., 561, van Son, A., 685.
Schumann, K., Die Morphologie einiger Drogen 592.
v. d. Slooten, W., Ueber einige Abkömmlinge des Theobromins 469.
van Son, Ueber einige Abkömmlinge des Tropins 685.
Stephan, K., s. auch Gildemeister, E., 582.

T.

Thaeter, K., Beiträge zur forensischen Chemie und Wertbestimmung scharfwirkender Drogen 401.
Thoms, H., Ueber die Bestandteile der Wurzel von Ononis spinosa L. 28.
Derselbe. Ueber Phytosterine 39.
Troeger, J., u. Beckurts, H., s. a. Beckurts 518, 634.
Troeger, J. u Evers, E., Einwirkung von Zinkhydroxyd bezw. Cadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon 644.
Tschirch, A., Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern, s. a. Biermann, M., 19, Polásek, J., 125, Tucholka, W., 289.
Tucholka, W., Ueber die Bisabol-Myrrha 289.

V.

Visser, H. L., Ueber die Halogensubstitutionsprodukte des Salicins und seiner Derivate 544.

W.

van Waveren, Th., Beiträge zur Kenntnis des Helicins 561.

II. Sachverzeichnis.

A.

Abietinsäure, Reaktionen ders. 43.
Acetylonocerin 31.
Acetyl-(Mono)Pseudobaptigenin 501.
Acetylsinapinsäure 104.
Aetherische Oele, Beiträge zur Kenntnis derselben (VI) 582.
Aethoxyaethyltheobromin 480.
Aethylenthioharnstoff 441. Darstellung 441, Verbindungen desselben mit: Quecksilberchlorid 442, Silbernitrat 444, Platinchlorid 444, Goldchlorid 446, Chlorsilber 447, Kupferchlorür 447, Quecksilbercyanid 448, Einwirkung von metallischem Hg, Ag, Cu auf Aethylenthioharnstoff 449, Konstitution seiner Metallsalzverbindungen 450. Verhalten von Jodalkylen 451, von Aethylenbromid 455, gegen Aethylenthioharnstoff. Einwirkung von Chlorwasserstoff 457, von konzentrierter Schwefelsäure 460.
Aethylmethylharnstoff, aus Aethylmethylparabansäure durch Einwirkung von Kalilauge 482.
Aethylmethylparabansäure, Oxydationsprodukt des Aethyltheobromins 481, 483.
Aethylsinapinsäure 113.
Aethyltheobromin 469. Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure 490.
Alkaloide, deren Verbreitung in der Cinchonapflanze 647.
Allylcyanid, Entstehung desselben bei der Spaltung des Sinigrins durch Myrosin 52.
Alloxan- (Methyl-Aethyl) Kaliumbisulfit 492.
Allylsenföl, Ursprung desselben aus der Wurzel von Cochlearia Armoracia 577, Versuch zur Isolierung des in der Wurzel enthaltenen Glykosids 579, Vermutliche Identität desselben mit Sinigrin 580.
Amyrin (-β), Reaktionen 42.
Angosturarinde, deren ätherisches Oel 518, Litteratur 519, die Gewinnung des Rohöles 519, Eigenschaften und elementare Zusammensetzung desselben 520, Versuche zur Trennung der Bestandteile des Rohöles durch fraktionierte Destill. 520, Isolierung von Galipenalkohol 526, von Galipen 528, Chlorwasserstoffadditionsprodukt 531, Bromwasserstoffadditionsprodukt d. Galipens 532, Vergleich des Galipens mit den bisher bekannten Sesquiterpenen 533. II. Mitteilung 634, Verhalten des Terpens (Galipens) unter dem Einflusse Wasser entziehender Agentien 635, Einwirkung von Essigsäureanhydrid (+ Sesquiterpen) 635, von Phosphorsäureanhydrid (— Sesquiterpen) 636, inaktives Sesquiterpen 637, Versuche zum synthetischen Aufbau von Galipenalkohol aus dem Sesquiterpen 638, Verhalten der optisch verschiedenen Modifikationen des Sesquiterpens gegen Eisessig-Bromwasserstoff 640, Isolierung des links drehenden Terpens aus dem Rohöle 641.
Apoäthyltheobromin 491.
Artemisia maritima, quantitativer und qualitativer Nachweis von Santonin in den Blütenköpfen derselben 401.
Asa foetida 125. Bestandteile des Reinharzes 125. Eigenschaften des in Aether unlöslichen Harzes (freies Asaresinotannol) 126, Untersuchung des in Aether löslichen Harzes (Ester der Ferulasäure und des Asaresinotannols) durch Kochen mit H_2SO_4 (Umbelliferon) 126, sowie durch Kochen mit K_2CO_3 (Ferulasäure) 127, Synthetische Darstellung von Umbelliferon aus Ferulasäure 128, Benzoylierung und Acetylierung des Asaresinotannols 131.
Asarsetinotannol, freies, Vorkommen in der Asa foetida 126,

Bildung durch Verseifung des Ferulasäureesters 127.
Asclepiadin 174.
Asclepin 174.
Asclepion 174.

B.

Baptigenetin, aus Bapitigenin durch Einwirkung von Natronlauge 327, aus Pseudobaptigenin durch Einwirkung von Natronlauge 500.
Baptigenin, Spaltungsprodukt des Baptisins 309.
Baptin, Glykosid der Wurzel von Baptisia tinctoria 304.
Baptisia tinctoria, über die Bestandteile der Wurzel derselben 301, Beschreibung der Stammpflanze der Droge 301, Litteratur 302, Darstellung der Bestandteile aus der Wurzel 302. Baptisin, Eigenschaften, Reaktionen und Zusammensetzung 304 u. f. Spaltung des Baptisins durch Schwefelsäure in Baptigenin und Rhamnose 309. Triacetylbaptigenin 311. Monobenzoylbaptigenin 312. Tribenzoylbaptigenin 313. Einwirkung von Brom auf Baptisin 315. Prüfung auf Methoxylgruppe 316. Nitrierung des Baptigenins (Styphninsäure) 317 u. f. Styphninsaures Naphtalin 320. Kalischmelze des Baptisins 321. Oxydation des Baptigenins mit übermangansaurem Kalium 322. Einwirkung von Natronlauge auf Baptigenin 326. Baptigenetin 327. Diacetylanhydrobaptigenetin 328. Baptitoxin (Cytisin) Darstellung 329. Salze desselben 330 und 331. II. Mitteilung 494. Pseudobaptisin, dessen Herkunft und Reindarstellung 495. Eigenschaften u. Zusammensetzung 496. Methylalkohol-Pseudobaptisin 497. Hydrolytische Spaltung des Pseudobaptisins in Glykose und Pseudobaptigenin 498. Eigenschaften und Zusammensetzung des letzteren 498. Einwirkung von Natronlauge auf Pseudobaptigenin 499. Bildung von Baptigenetin und Ameisensäure 500. Monoacetylpseudobaptigenin 501. Dessen krystallographische Untersuchung 502.
Baptisin, Glykosid der Wurzel von Baptisia tinctoria 304.
Baptitoxin, id. mit Cytisin 329.
Basilicumöl 176. Herkunft. Litteraturangabe über die Bestandteile desselben 176. Physikalische Eigenschaften des Basilicumöls von der Insel Réunion. Fraktionierte Destillation und Untersuchung der einzelnen Fraktionen 177. Nachweis von Pinen und Cineol 177, Camphor 178. Methylchavicol 179. Oxydation des Methylchavicols mit $K_2Mn_2O_8$ (Anissäure) 179, mit $K_2Mn_2O_8$ in essigsaurer Lösung zu (Homoanissäure) 179. Umwandlung des Methylchavicols in Anethol 180. Quantitative Bestimmung des Methylchavicols 181. Vorkommen des Methylchavicols in anderen äther. Oelen 182. Ueber die Konstitution des Methylchavicols 183. Untersuchung und Vergleich des deutschen Basilicumöles mit dem Réunion-Oel 183.
Benzoresinol, Reaktionen desselben 42.
Benzoylonocerin 31.
Bisabol-Myrrha 289. Herkunft, Aussehen und charakteristische Reaktionen dieser Droge 290. Zerlegung der Droge in ihre Hauptbestandteile 291. Untersuchung des ätherischen Oeles 292. Isolierung von Bisabolen 294. Untersuchung des bei der Isolierung des Bisabolens zurückgebliebenen Oeles 297. Vergleich von rohen Oelen der Bisabol- und Herabol-Myrrha 297. Untersuchung des Bisabolharzes 299. Isolierung von Bisabolresen 300. Untersuchung der in der Droge enthaltenen Pflanzenreste 300.
Bisabolen, Terpen des ätherischen Oeles der Bisabol-Myrrha 294.
Bisabolresen, Bestandteil des Harzes der Bisabol-Myrrha 300.
Blutuntersuchung, spektroskopische 245.
Borneol, Bestandteil des Rosmarin-Oels 585.
Bromacetophenon, die Einwirkung desselben auf Strychnin 398.
Bromaethyltheobromin 480.
Bromsaligenin 551.
Bromsalicin (Mono-) 550.
Bromsalicylsäure 555.
Brucin, quantitative Bestimmung desselben in den Strychnosdrogen 134.

C.

Cadmiumhydroxyd, dessen Einwirkung auf schwefelsaures Ammon 645.
Calebassencurare 670.
Camphen, Bestandteil des Rosmarinöls 587.
Carpaïn 332. Medizinische Verwendung und physiologische Wirkung der Blätter von Carica Papaya 333. Zusammensetzung des Carpains 334. Methylcarpain 335. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Carpain, Methylcarpain und Nitrosocarpain 336. Spaltung des Carpains 337. Oxydation des Carpains mit Kal. permang. in saurer Lösung 337. Carposid 338. Krystallographische Beschreibung des Carpains und einiger seiner Salze 338 u. f.
Carposid, Glykosid der Blätter von Carica Papaya 338.
Carvacrol, Vork. im ätherischen Oele der Beeren von Schinus molle L. 592.
Cerine, Vorkommen derselben im Pflanzenreiche, s. Onocerin 29.
Chavicol (Paraallylphenol), Vorkommen und Nachweis desselben 181.
Chinagerbsäure, Verhalten gegen eisenhaltige Schwefelsäure und gegen eisenhaltigen Eisessig 143.
Chinarinde, digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen derselben 137. Die Keller-Kiliani'sche Reaktion, eine Methode zur Unterscheidung von Digitalin ver. und Digitoxin 137. Die Brauchbarkeit dieser Reaktion beim Nachweise obiger Körper in toxicologischen Analysen 138. Verhalten einzelner Chinarinden zur Keller-Kiliani'schen Reaktion 139. Ermittlung des reaktionsfähigen Stoffes aus den Chinarindenbestandteilen in der Chinagerbsäure 141. Identität der Farbenerscheinung beim Versetzen von Chinagerbsäure und Digitalin ver. mit eisenhaltiger H_2SO_4 und eisenhaltigem Eisessig sowie die sich daraus ergebenden Resultate 143.
Chinin, Beitrag zur Prüfung desselben 619. Beanstandung von Chinin sulf. u. mur. Marke „Jobst" durch Kubli auf Grund seiner beiden Prüfungsmethoden 620. Hesse's Einspruch dagegen 620. Kubli's Rechtfertigung seiner Prüfungsmethoden durch den Nachweis der bei Ausführung seiner Prüfungsmethoden von Hesse gemachten Fehler 621 u. f.
Einwirkung des galvanischen Stromes auf dasselbe 368.
Chininsulfat, zur Prüfung desselben 114. Darstellung des chem. reinen Chininsulfats aus Chininbisulfat von Hesse 115. Wiederholung der Wasserprobe nach Kubli mit chem. reinem Chininsulfat u. Resultate derselben 116. Wiederholung derselben Probe mit einem Gemisch von Chinin- und Cinchonidinsulfat 118. Wiederholung der Kubli'schen Carbodioxydprobe und Resultate derselben 120. Unbrauchbarkeit beider Proben bei Chininsulfat und -hydrochlorat 123. Unzuverlässigkeit der Kubli'schen Wasserprobe gegenüber der Probe des D. A.-B. 124.
Chironol, Phytosterinartige Farbenreaktion desselben 41.
Chloräthyltheobromin 485.
Chlorsaligenin 546.
Chlorsalicin (Mono-) 545.
Chlorsalicylaldehyd 547.
Chlorsalicylsäure 549.
Cholesterin, Vorkommen i. Pflanzenreiche 39.
Cinchol, Phytosterinartige Farbenreaktion desselben 41.
Cinchonapflanze, Verbreitung der Alkaloide in derselben 647. Ansichten über den Sitz der Basen in den Rinden 647. Auftreten und Verbreitung der Alkaloide in den verschiedenen Organen und Gewebsteilen der lebenden Cinchonen nach der Untersuchung von Lotsy 650. Das Blatt 651. Die Knospenschuppen 653. Der Stamm 654. Die Wurzel 657. Die Fortpflanzungsorgane 657. Allgemeine Ergebnisse 659.
Cineol, Vorkommen im Basilicumöle 177. Nachweis desselben mittelst Jodol 178. Vorkommen im Rosmarinöl 585.
Citral, Vork. im Mandarinenöl 583.
Citronellal, Vork. im Mandarinenöl 583.
Citrus vulgaris (Risso) u. andere Citrusarten, Beiträge zur Kenntnis

der Entwicklungsgeschichte der Früchte derselben 19. Anatomie des Stempels von Citrus vulgaris 20. Entstehung der Oelbehälter 20. Entwicklung des Parenchymgewebes der Fruchtwand 21. Vorkommen von Calciumoxalatkrystallen 22. Hesperidin, Vorkommen u. Eigenschaften desselben 23. Histologische Entwicklung d. Zotten 24. Entwicklung der Samenanlagen 25. Entstehung der Keime (Polyembryonie) 26. Keimversuche der Samen von Citr. vulg. 27. Vergleichende Anatomie der Früchte von Citrusarten 27.

Cochlearia Armoracia, Ursprung des Allylsenföls aus deren Wurzel 577.

Coffëin, Einwirkung des galvanischen Stromes auf dasselbe 365.

Condurangin, Vergleich mit dem Periplocin 174.

Crotonsäure, Zersetzungsprodukt des Sinigrins 73.

Culilawanöl 583. Litteratur 583. Eigenschaften des Oeles 583. Isolierung von Eugenol 583 und Methyleugenol 584.

Cupreol 41.

Curare und Curarealkaloide 660.
I. Tubo-Curare (Paracurare) 661. Herkunft und Eigenschaften 661. Isolierung der wichtigsten Bestandteile desselben 661. Curin 665. Dessen Verbindungen 666. Tubocurarin 668. Dessen Salze 669.
II. Calebassencurare 670. Herkunft und Eigenschaften 671. Curarin 673. Dessen Reaktionen 675. Salze 676 u. f.
III. Topfcurare. Herkunft, Eigenschaften 678. Protocurin 679. Protocuridin 680. Protocurarin 680.
IV. Curarerinden 681.

Curarin 673.

Curin 665.

Cynanchin, Vergleich mit Periplocin 174.

Cynanchol 41.

Cytisin, Vorkommen in der Wurzel von Baptisia tinctoria, Identität mit Baptitoxin 329.

— Beiträge zur Kenntnis desselben 374. Hinweis auf die aus den bisherigen Untersuchungen sich ergebenden Ansichten über die Konstitution des Cytisins 374. Darstellung von Dibromcytisins 375. Reduktion des Dibromcytisinhydrobromids in alkalischer Lösung 376, mittelst Zink u. Schwefelsäure 378, mittelst Zink u. Essigsäure 379. Monobromcytisinhydrobromid 381. -Chlorid 382. -Tartrat und -nitrat 383. Monobromcytisinmethyljodid 384. Chlorid und Platinsalz desselben 384. Goldsalz 385. Einwirkung von Silbernitrat auf Monobromcytisin 385. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Mono- u. Dibromcytisin 386. Einwirkung von Anilin auf dieselben 388. Methylcytisinhydrojodid 390. Dibrommethylcytisinhydrobromid 390. Chlorid u. Platinsalz desselben 391. Dibromcytisinmethyljodid 391. Methyldibromcytisinhydrobromid 392. Methyldibromcytisinplatinchlorid 392. Einwirkung von Chlor auf Cytisin 393. Bromwasserstoffsaures Dichlorcytisin 394. Chlorwasserstoffsaures Dichlorcytisin 394. Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Cytisin 395, von Chinolin auf Cytisin 397.

D.

Dibromcytisin 375.

Dibrommethylcytisinhydrobromid 390.

Dichlorcytisinhydrobromid 394.

Digitalin, Analogie mit Periplocin 175.

Digitalin verum, Verhalten gegen eisenhaltige Schwefelsäure und Essigsäure 137.

Digitalinartige Reaktionen von Bestandteilen der Chinarinde 137.

Digitalisfrage, Bemerkungen zu derselben 425.

Digitophyllin, ein Glykosid der Digitalisblätter 426.

Digitoxin, Verhalten gegen eisenhaltige Schwefelsäure und Essigsäure 137.

Digitoxose 427.

Dimethylgallussäure, s. Syringasäure 111, 573.

Dioxystearinsäure, Vorkommen im Rizinusöle 184.

Douradin, s. Palicourin 150.

Douradinha, s. Folia Palicoureae rigidae H. B. K. 143.

E.

Ergosterin, im Vergleich mit Phytosterin 41.

Estragol, s. Methylchavicol, Vorkommen in verschiedenen äth. Oelen und Eigenschaften 182.
Exkremente, mikroskopische Untersuchung derselben 429.

F.

Ferulasäure aus dem Harze von Asa foetida 126.
Folia Palicoureae rigidae H. B. K. 143. Morphologisch-anatomische Beschreibung derselben 144. Die Bestandteile derselben 145. Verfahren zur Isolierung des wirksamen Körpers aus der Droge 146. Eigenschaften des dabei erhaltenen Alkaloids 148.
Fragmente, indische 19.
Früchte von Citrus vulgaris, Entwicklungsgeschichte ders. s. Citrus vulgaris 19.

G.

Galipen, Sesquiterpen des ätherischen Oeles der Angosturarinde 528, 634.
Galipenalkohol, sauerstoffhaltiger Bestandteil des Angosturarindenöles 526, 638.
Galvanischer Strom, die Einwirkung desselben auf einige Alkaloide 364. Coffeïn 365. Morphin 367, Chinin 368.
Geraniumöl, Geraniol 701.
Glykosid des schwarzen Senfs, s. Sinigrin 47.
Glykosid des weissen Senfs, s. Sinalbin 83.
Guajakol aus Ferulasäure 128.

H.

Hämatin, spektroskopischer Nachweis desselben 252.
Hämatoporphyrin, spektroskopischer Nachweis desselben 254.
Harzgallen, die Bildung derselben bei unseren Abietineen 256. Litteratur 256. Ursachen für die Entstehung der Harzgallen 257. Die verschiedenen aufeinander folgenden Veränderungen im Gewebe bei Bildung derselben 258 u. f. Schematisches Querschnittsbild einer Harzgalle 261.
Helleborëin, Glykosid der Wurzel von Helleborus niger 416.
Helleborescin, Spaltungsprodukt des Helleborins 424
Helleboretin, Spaltungsprodukt des Helleborëins 420.
Helleborin, Glykosid der Wurzel von Helleborus niger 423.
Helleborus niger, über die Glykoside der Wurzel desselben: Helleborëin und Helleborin 414. Unbrauchbarkeit der Darstellungsweisen dieser Glykoside nach Husemann und Marmé 414. Gewinnung von Helleborëin nach einer verbesserten Methode 416. Zusammensetzung des Helleborëins sowie des Spaltungskörpers des Helleboretins 419. Spaltung des Helleborëins durch 5% Salzsäure 420. Qualitativer Nachweis von Helleborëin 422. Neue Methode zur Isolierung des Helleborins 423. Eigenschaften desselben 423. Zusammensetzung 424.
Herabol-Myrrha, Oel derselben im Vergleich mit dem der Bisabol-Myrrha 297.
Hesperiden, Vorkommen in den Früchten von Citrus vulgaris, Krystallformen und Eigenschaften desselben 23.
Hexahydrosagaresinotannol 132.
Homocofféïdinkarbonsäure, durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethyltheobromin 478.
Hydrastis canadensis L., Morphologie derselben 592.
Hydrazon des Onekotons 34.

J.

Jaborandiblätter, Kenntnis derselben 503. Litteratur über die Stammpflanzen der Jaborandiblätter 504. Pharmakognostischer Teil 504. Ermittelung der verschiedenen, Jaborandiblätter liefernden, Pilocarpusarten 506.
I. Makroskopische Untersuchung. Aeussere Merkmale zur Unterscheidung der verschiedenen P.-Arten 506.
II. Mikroskopische Untersuchung. Beschreibung der der Gattung P. eigenen anatomischen Verhältnisse unter Berücksichtigung des Blattes, Blattstieles, Stengels, Samens und der Fruchtschale 507 u. f. Beschreibung der für die Blätter der

einzelnen P.-Arten charakterist. Anatomie 509. Botanischer Teil. Systematisch-botanische Einteilung der verschiedenen Arten 512. Beschreibung der Blätter von Swartzia decipiens, einer Verfälschung der echten Jaborandiblätter 516.
Igasursäure, s. Strychnossäure 133.
Iminooxythiokohlensäure, allylsubstituierte, s. Konstitution des Sinigrins 75.
Jodsalicin (Mono-) 556.
Jodsalicylaldehyd 558.
Jodsalicylsäure 559.
Jodsaligenin (Mono-) 557.
Jodsaligenin (Di-) 558.
Isoanethol, s. Methylchavicol 183
Isobutyltheobromin, Darstellung, Eigenschaften, Salze 488.

K.

Kaffeegerbsäure, Vorkommen in den Strychnosdrogen 134.
Kaffeesäure, aus Igasursäure 134.
Kalium-Wismutjodid, die Anwendung desselben zur Darstellung organischer Basen 151.
Keller-Kiliani'sche Reaktion 137.
Kohlenoxydhämoglobin, spektroskopischer Nachweis desselben 248.
Kraut'sche Wismutlösung, Herstellung derselben 152.

L.

Lactucerin, phytosterinartiger Charakter desselben 41.
Lactucerol, phytosterinartiger Charakter desselben 42.
Levisticum officinale, Oel desselben 1.
Liebstocköl, Beiträge zur Kenntnis desselben 1. Eigenschaften 2. Reaktionen 3. Fraktionierte Destillation 3. Verseifung des Oeles mit alkoholische Kalilauge (Terpen) 7. Untersuchung des bei der Verseifung erhaltenen Harzes durch Schmelzen mit Aetzkali. Isolierung von Isovaleriansäure 9, von Essigsäure 12, von Benzoësäure 14. Untersuchung des Harzes auf einen Gehalt an Umbelliferon 16. Allgemeine Eigenschaften des Liebstocköls aus frischer Wurzel 19.
Limonen R., Vorkommen im Mandarinenöl 582.
Lupanin-Rechts, Vorkommen im Samen der weissen Lupine 195, 200; der blauen Lupine 194, 218; der perennierenden Lupine 198, 357.
Lupanin-Inaktives, Vorkommen im Samen der weissen Lupine 195, 208.
Lupanin der blauen Lupine. R.-Lupanin 218. Halogenwasserstoffsaure Salze desselben 218. R.-Lupaninmethyljodid 221. Rhodanwasserstoffs R.-Lupanin 223. R.-Lupanin: freie Base 224. Identifizierung des erhaltenen festen Alkaloids mit dem früher nur im flüssigen Zustande gewonnenen 225. Versuche zur Isolierung von J.-Lupanin aus dem Samen der blauen Lupine 227. Einwirkung von Acetylchlorid auf R.-Lupanin 229. Verhalten des R.-Lupanin gegen rauchende Salzsäure 231, gegen 25 % Salzsäure 233. Einwirkung von Brom auf das salzsaure Salz des R.-Lupanins 234, auf das bromwasserstoffsaure Salz 236, Spaltung des R.-Lupanins hierdurch in 2 neue Basen. Einwirkung von Acetylchlorid auf die Verbindung $C_8H_{15}NO$ 237, auf die Verbindung $C_7H_{11}NO$ 239.
Lupanine der weissen Lupine 199. Darstellung derselben 199. Trennung des festen Alkaloids vom flüssigen 200. Das R.-Lupanin und seine halogenwasserstoffsauren Salze 200 u. f. R.-Lupaninmethyljodid 204. R.-Methyllupaningoldchlorid 205. R.-Lupaningold- und platinchlorid 205 und 206. R.-Rhodanwasserstoffsaures Lupanin 206. R.-Lupanin, freie Base 207. Das Inaktive Lupanin, freie Base 208. Jodwasserstoffsaures Salz derselben 209. Gold- und Platinsalz derselben 211. J.-Lupaninmethyljodid 212. J.-Rhodanwasserstoffsaures Lupanin 212. Krystallographische Untersuchung desselben 213. Regeneration des J.-Lupanins aus seinen Komponenten 217.
Lupeol, 42.
Lupinidin, Vorkommen im Samen der gelben Lupine 196, 280; der schwarzen Lupine 198, 349.
Lupinin, Vorkommen im Samen der gelben Lupine 196, 264; der schwarzen Lupine 198, 345.

Lupinensamen, Alkaloide derselben 192.

Lupinus albus (weisse L.) Alkaloide derselben 194, 199, 368.

Lupinus affinis, L. albo coccineus, L. Cruikshanski, L. Moritzianus, L. mutabilis, L. pubescens, Notiz über die Alkaloide derselben 363.

Lupinus angustifolius (blaue L.) Alkaloide derselben 193, 218.

Lupinus luteus, gelbe Lupine. Alkaloide derselben 196, 262. Darstellung der Alkaloide 263. Lupinin 264. Salze 266. Optisches Verhalten 268. Einwirkung von rauchender Salzsäure, von Phosphorsäureanhydrid auf Lupinin 272. Dianhydrolupinin 274. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lupinin 275. Diacetyllupiningoldchlorid 276. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf freies Lupinin 276. Verhalten von Jodmethyl gegenüber Lupinin und Dianhydrolupinin 278. Lupinidin, Trennung von Lupinin 280. Lupinidinsulfat 281. L.-platinchlorid 281. L.-Goldchlorid 282. L.-Quecksilberchlorid 283. Jodwasserstoffsaures Lupinidin 283. Basisch-jodwasserstoffsaures Lupinidin 284. Verhalten von Jodalkyl gegen freies Lupinidin 285. Bestimmung der Molekulargrösse des Lupinidins 288.

Lupinus niger, schwarze Lupine. Die Alkaloide derselben 342. Vergleich der Pflanze und deren Samen in morphologischer und anatomischer Beziehung mit anderen Lupinenarten 342. Quantitative Bestimmung der Alkaloide 344. Darstellung der Alkaloide 344. Lupinin 345. Salze derselben 347 u. f. Lupinidin 349. Platinsalz derselben 350. Saures schwefelsaures Lupinidin 351. Jodwasserstoffsaure Salze 352. Lupinidin - Quecksilberchlorid 353. Freie Base 354.

Lupinus polyphyllus, perennierende Lupine. Die Alkaloide derselben 355. Kultur 355. Morphologie der Samen 355. Gewinnung der Alkaloide a. d. Samen 356. Darstellung des R.-Lupanins 357. Zusammensetzung und Eigenschaften desselben 358. Jodwasserstoffsaures Salz 359. Platin- und Goldsalz des R.-Lupanins 361. Rhodanwasserstoffsaures Salz 362.

M.

Mandarinenöl 582. Litteratur, Eigenschaften des Oeles, Untersuchung des Destillates (R.-Limonen) 582, des Destillationsrückstandes (Citral, Citronellal) 583.

Methämoglobin, spektroskopischer Nachweis desselben 251.

Methylengenol, Vorkommen im Culilawanöl 584.

Methyläther des Paraallylphenols s. Methylchavicol 179.

Methylchavicol (Methyläther des Paraallylphenols, ein Bestandteil des Basilikumöles 179 und anderer ätherischer Oele 182.

Methylsinapinsäure und Methylester derselben 109.

Monobromcytisinhydrobromid 381.

Morphin, Einwirkung des galvanischen Stromes auf dasselbe 367.

Morphologie einiger Drogen 592. I. Hydrastis canadensis L. 592. Litteratur 593. Standort 593. Entwicklungsgang 594 u. f. Blütenbildung 596. Handelsware 597. Arten der Wurzeln 599. Formen der Knospen und deren Entwicklung am Rhizom 600. Laubblätter 602. Blüten 603. Form der Sprossverkettung 606. Systematische Stellung 607. Hydrastis Jedoensis 609. II. Podophyllum peltatum L. 610. Standort, Verbreitung 610. Habitus 611. Rhizom, Knospen 612. Vergleich zwischen Podophyllum und Hydrastis 616.

Myronsäure, Kaliumsalz derselben, s. Sinigrin 47.

Myrosin, ein Bestandteil des schwarzen Senfsamens 45.

N.

Naphtalin, styphninsaures 320.

Natriumnitrit, quantitative Bestimmung desselben 242.

Nitrite und Untersalpetersäure, quantitative Bestimmung derselben 242.

O.

Oele, ätherische, Beiträge zu deren Kenntnis VI 582.

Oel, ätherisches der Angosturarinde 518, 634.
— der Rinde von Cinnamomum Culilawan Bl. 583.
— der Fruchtschale von Citrus madurensis Loureiro 582.
— der Beeren von Schinus molle L. 589.
— von Levisticum officinale 1.
— Ocimum Basilicum 176.
— des Rosmarins 585.

Oel-Ricinus, Chemie desselben 184.

Ononis spinosa L., Bestandteile der Wurzel derselben 28. Darstellung des Ononins 28. Gewinnung und Eigenschaften des Onocerins 29. Acetylierung, Benzoylierung des Onocerins 31. Einwirkung von Brom 32. Oxydation mit Chromsäuregemisch (Onoketon) 34. Hydrazon des Onoketons 34. Onoketoxim 34. Semicarbazon des Onoketons 34. Bestimmung der Molekulargrösse des Onoketons 36. Oxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch 36.

Onoketoxim 34.

Ononin, Glykosid der Wurzel von Ononis spinosa. Darstellung 28.

Onocerin, wachsartiger Bestandteil der Wurzel von Ononis spinosa. Darstellung, Eigenschaften 29.

Onocol, s. Onocerin 38, Reaktion 43.

Onoketon, aus Onocerin durch Oxydation mit Chromsäure 34. Hydrazon, Oxim, Semicarbazon desselben 34. Reaktion 43.

P.

Palicoureagerbsäure, Bestandteil der Folia Palicoureae 145.

Palicoureasäure, Bestandteil der Folia Palicoureae 145.

Palicourin, Alkaloid der Folia Palicoureae 145, 150.

Paraallylphenol s. Chavicol 181.

Paraoxyphenylessigsäure, Spaltungsprodukt des Sinalbins beim Behandeln mit Chlorbaryum 93.

Periploca graeca, pharmakognostisch-chemische Untersuchungen über dieselbe 157. Litteratur 157. Botanisch-pharmakognostische Beschreibung der Stammpflanze 158. Der anatomische Bau der Rinde und Samen der Peripl. gr. 159. Darstellung der wirksamen Bestandteile aus der Rinde 163. Physikalische und chemische Eigenschaften des Periplocins 165. Elementare Zusammensetzung 167. Spaltung desselben 168. Darstellung, Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des Periplogenins 169.

Periplocin, Glykosid der Periploca graeca, Eigenschaften und Zusammensetzung 165.

Periplogenin, Spaltungsprodukt des Periplocins beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren 169.

Phellandren, Vorkommen im ätherischen Oele der Beeren von Schinus molle L. 591.

Phosphorige Säure, Salze derselben 693. Einwirkung von phosphoriger Säure auf Antimonoxyd 694. Wismuthydroxyd 696. Eisenhydroxyd 697. Aluminiumhydroxyd 698.

Phytosterin, Verbreitung im Pflanzenreiche 39.

Pilocarpus, die verschiedenen Arten desselben, welche Jaborandiblätter liefern 506.

Pinen, vork. im Basilicumöl 177, im Oel der Beeren von Schinus molle 591, im Rosmarinöl 591.

Podophyllum peltatum L., Morphologie 110.

Polyricinolsäuren, Bildung derselben aus Ricinolsäure 186.

Propylenthioharnstoff, physiologische Wirkung 440.

Propyltheobromin (Normal-) 486.

Protocurarin 680.

Protocuridin 680.

Protocurin 679.

Pseudobaptigenin, Spaltungsprodukt des Pseudobaptisins 498.

Pseudobaptisin 495.

Q.

Quabain, Glykosid der Acanthera Quabaio, Verwandtschaft zum Periplocin und Digitalin 175.

Quebrachol, phytosterinartiger Charakter desselben 41.

R.

Resinotannol s. Asaresinotanol 126.

Rhamnose, Spaltungsprodukt des Baptisins 309 u. Pseudobaptisins 498.

Rhodinol 699.

Ricinolsäuretriglycerid, synthet. Darstellung 189, Eigenschaften 190.

Ricinusöl, Chemie desselben 184.

Rosenöl 699.

Rosmarinöl 585. Bestandteile desselben 585. Die Destillationsausbeute und Eigenschaften der Destillate 586. Isolierung von Pinen und Camphen 587. Anforderungen an gutes Rosmarinöl 589.

S.

Salicin, Ueber dasselbe und seine Derivate 536. Litteratur 536. Vergleichende Uebersicht über das Verhalten der Halogene gegen Salicin und die Eigenschaften der Monohalogensubstitutionsprodukte derselben 537. Einwirkung von Essigsäureanhydrid 537, von Emulsin 538 auf die halogensubstituierten Salicine. Verhalten der substituierten Salicine bei vorsichtiger Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 538. Einwirkung von Hydroxylamin auf die substituierten Salicylaldehyde 539, von Essigsäureanhydrid auf die dabei entstehenden Aldoxime 539. Die Konstitution der durch Oxydation der monohalogensubstituierten Salicine erhaltenen subst. Salicylsäuren 540. Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die subst. Salicine und Verhalten der dabei entstehenden subst. Helicoidine bei der Hydrolyse 542. Direkte Einwirkung der Halogene auf Helicin und die sich dabei ergebenden Resultate 542. Neue Methode zur Darstellung der halogensubstituierten Salicylsäuren, 1. aus den entsprechenden Salicylaldehyden, sowie 2. aus den entsprechenden Salicinen 543.

— Ueber die Halogensubstitutionsprodukte desselben und seiner Derivate 544. Monochlorsalicin, Darstellung und Zusammensetzung 545. Chlorsalicinblei, Tetraacetyl-Chlorsalicin, Tetraacetyl-Salicin, Chlorsaligenin 546. Chlorsalicylaldehyd 547. Monochlorsalicylaldoxim 548. Chlorsalicylsäure 549. Baryum-, Silbersalz derselben 549. Monobromsalicin 550. Tetraacetyl-Bromsalicin 551. Bromsaligenin 551. Verhalten desselben gegen Benzoyl- und Acetylchlorid 553. Bromsalicinaldehyd 553. Monobromsalicylaldoxim 554. Bromsalicylsäure 555. Baryum-Silbersalz derselben 555. Monojodsalicin 556. Tetraacetyl-Jodsalicin 557. Jodsaligenin 557. Dijodsaligenin 558. Jodsalicylaldehyd 558. Jodsalicylaldoxim 559. Jodsalicylsäure 559. Baryumsalz derselben 560.

Santonin, quantitativer und qualitativer Nachweis desselben in den Blütenköpfen von Artemisia maritima 401. Methode zur quant. Gewinnung des Santonins nach Flückiger und Ehlinger und die Mängel derselben 403 u. f. Verbesserungen an dieser Methode 403 u. f. Unbrauchbarkeit der Kippenberger-schen Methode zur quant. Bestimmung des Santonins 407. Qualitativer Nachweis von Santonin 408.

Schinus molle L., ätherisches Oel aus den Beeren desselben 589. Ausbeute an Oel, Eigenschaften desselben 590. Isolierung von Pinen, Phellandren 591, Carvacrol 592.

Semikarbazon des Onoketons 34.

Senföl, Bildungsweise aus Sinigrin 51.

Senfölsilbersulfat 64.

Senfsamen, Bestandteile des schwarzen u. weissen 44. Litteratur 44, 45. Sinigrin 47 u. f. Spaltung des Sinigrins durch Myrosin 51. Wirkungswert des Myrosins 54. Konstitution des Sinigrins 63. Spaltung des Sinigrins durch Silbernitrat 64. Einwirkung von Chlorbaryum und Baryumhydroxyd auf Sinigrin 73. Verhalten des Sinigrins gegen Ammoniak 80. Einwirkung von Phenylhydracin und Essigsäureanhydrid auf Sinigrin 82. Sinalbin, das Glykosid des weissen Senfs 83. Darstellung desselben 84. Eigenschaften und Zusammensetzung 85. Optisches Verhalten 87. Verhalten gegen Silbernitrat 87, gegen Quecksilbersalze 88, gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd 91. Sinapin, Spaltungsprodukt des Sinalbins 92. Vorkommen des Sinapins im schwarzen Senfsamen 95. Salze des Sinapins 95 u. f. Konstitution des Sinapins 101. Sinapinsäure 102. Sinapinsäureäthylester 102. Acetyl-

sinapinsäure 104. Einwirkung von HJ auf Sinapinsäure 105. Einwirkung von HBr auf Sinapinsäure 108. Methylsinapinsäuremethylester, Methylsinapinsäure 109. Oxydation der Methylsinapinsäure 110. Oxydation der Sinapinsäure 110.

Sinalbin, Glykosid des weissen Senfs 83. Darstellung desselben 84. Eigenschaften und Zusammensetzung 85. Verhalten gegen Silbernitrat 87, gegen Quecksilbersalze 88, gegen Chlorbaryum u. Baryumhydroxyd 91.

Sinapin, Spaltungsprodukt des Sinalbins 92. Vorkommen der Sinapine im schwarzen Senfsamen 94. Salze derselben 95 u. f.

Sinapinsäure, deren Konstitution 102, 570. Oxydation der Acetylsinapinsäure mit Kaliumpermanganat 571. Verseifung des Oxydationsproduktes und Charakterisierung desselben als Dimethylgallussäure durch Vergleich mit der Syringasäure 573. Baryumsalz der Dimethylgallussäure 574. Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Sinapinsäure 575.

Sinigrin, Glykosid des schwarzen Senfs 47.

Spektroskopische Blutuntersuchung 245. Allgemeine Methodik 246. Blutspektra 247. Kohlenoxydhämoglobin 248. Sulfhämoglobin 250. Methämoglobin 251. Hämatin 252. Hämatoporphyrin 254.

Strophantin 175.

Strychnin, Einwirkung von Bromacetophen 398. Quantitative Bestimmung in den Strychnosdrogen 134.

Strychninacetophenonbromid, -chlorid 399.

Strychnosdrogen, Beitrag zur Kenntnis derselben 133. Identität der Igasursäure aus Nux vomica und Fabae St. Ignatii, Darstellung und Eigenschaften dieser Säure 133. Einwirkung von Kalihydrat und Spaltung in Zucker- und Kaffeesäure, Indentität der Igasursäure und Kaffeegerbsäure 133. Methode zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes in den beiden Strychnosdrogen unter Berücksichtigung der C. C. Keller'schen Methode 135. Verfahren zur Ermittelung d. Mischungsverhältnisses von Strychnin u. Brucin in obigen Drogen und die dabei erhaltenen Resultate 136.

Strychnossäure s. Igasursäure 399.

Styphninsäure, Bildung bei der Nitrierung des Baptisins 317.

Sulfhämoglobin, spektroskopischer Nachweis desselben 250.

Sulfocyansinapin 83, 92.

Sulfocyansinapisin 83.

Sulfoharnstoff, Notiz über einige Abkömmlinge desselben 435. Die Tautomerie des Thioharnstoffs und seiner Alkylderivate 435. Konstitution und pharmakologische Wirkung der verschiedenen isomeren Sulfoharnstoffe 436. Physiologische Wirkung des Thiosinamins 437, des Pseudopropylenthioharnstoffs 437, des Trimethylenthioharnstoffs 439, des Propylenthioharnstoffs 440.

Syringasäure, id. mit Dimethylgallussäure 111, 571.

Syringenin 577.

T.

Terpen des Liebstocköls (Limonen) 7, des Angustorarindenöles (Galipen) 528, 634.

Tetraacetyl-Bromsalicin 551. Chlorsalicin 546. Jodsalicin 557. Salicin 546.

Theobromin, einige Abkömmlinge desselben 469. Aethyltheobromin 470. Verbindung desselben mit Quecksilberchlorid 473, Quecksilbercyanid 473, Silbernitrat 474. Salze des Aethyltheobromins 474 u. f. Einwirkung von Jodmethyl 476, von Jodaethyl auf Aethyltheobromin 478. Einwirkung von Kalilauge 478, von Brom 479. Oxydation mit Chromsäure 481, mit Salpetersäure 483, mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure 485. Normal-Propyltheobromin 486. Isobutyltheobromin 488.

Thioharnstoff, einige Abkömmlinge desselben 435.

Thiosinamin, dessen physiologische Wirkung 437.

Thylophorin 174.

Topfcurare 677.

Trimethylenthioharnstoff, physiologische Wirkung 439. Darstellung 461. Verbindungen desselben mit Metallsalzen 463 u. f. Verhalten desselben gegen Metalle, gegen Halogenverbindungen ein- und zweiwertiger Alkoholradikale 466. Um-

lagerungsversuche mit rauchender Salzsäure 467. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure 468.
Tropin, einige Abkömmlinge desselben 685. Tropinbetaïn 685. Tropincholin 687. Tropinneurin 688.
Tubocurare 661.
Tubocurarin 668.

U.

Umbelliferon, Vorkommen im Harze der Wurzel von Levisticum officinale 16.
— aus Ferulasäure 128.
Untersalpetersäure, quantitative Bestimmung derselben 243.
Urson, phytosterinartiger Charakter desselben 42.

V.

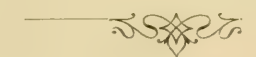
Vanillin, Vorkommen im Harze von Asa foetida 126.

W.

Wismutjodid-Jodkalium, die Anwendung desselben zur Darstellung organischer Basen 151.

Z.

Zinkhydroxyd, dessen Einwirkung auf schwefelsaures Ammon. 644.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Soeben erschienen:

Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer

und anderer moussirender Getränke

von Dr. B. Hirsch und Dr. P. Siedler,
in Dresden, technischer Leiter der Dr. Struve & Soltmann'schen Mineralwasser-Fabrik in Berlin.

Dritte, neu bearbeitete Auflage. Mit 103 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 8 M.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. [10

Rhein- und Moselweine

von [5

F. Reusch, Oberwesel a. Rh.

Extr. Filicis Ph. G. III.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [4

Medicin-Korken

sptz. u. grd. in all. Grössen, I a Waare, **billigste Preisberechnung**, bei Abnahme v. 5000 Stück frco. Muster gratis und franko.

Fiebig & Neben Nachf.
Korken-Fabrik.
Mölln i. Lbg.

Verlag von B. F. Voigt in Weimar.

Die Riechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von Duftessenzen, Haarölen, Pomaden, Riechkissen ꝛc., sowie anderer kosmetischer Mittel.

Von Dr. St. Mierzinski.

Siebente Auflage.

Mit 70 Abbildungen. [14

Geh. 4 Mark.

Vorrätig in allen Buchhandlungen.

Sämmtliche Geschäftsbücher

für Apotheken

Papierwaaren, Düten, Beutel etc.

P. André, Muskau O.-L.

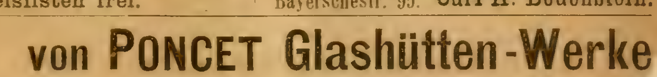
Preislisten frei.

Ia. chem. rein (weisses)

Filtrirpapier,

vorrätig in 6 Formate, billigst.

Leipzig, Bayerschestr. 95. **Carl A. Bodenstein.**



BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [3

Specialität: Einrichtung v. Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

